

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 NOVEMBRE 1943.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MU^e PERNIN, MM. SICÉ, LEMONNIER, GUINOT, TESTE, BOUX DE CASSON, RENAULT LECOCQ, DELUZARCHE, CHATELUS, DERVICHIAN.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Louis GINDRAUX, Docteur ès sciences, Ingénieur-Chimiste, 58, rue de La Rochefoucauld, Paris; M. André POLGAR, Ingénieur-Chimiste, 45, rue Decamps, Paris (16^e), présentés par MM. KLING et SISLEY.

M. Michel ROLAND, Ingénieur I. C. P., Laboratoire de Chimie organique, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5^e); M. André MARTIN, Ingénieur I. C. P., 6, villa Dufresne, Paris (16^e); M. Pierre DELBŒZE, Ingénieur I. C. P., 3, rue de l'Abbé-de-l'Épée, Paris (5^e), présentés par MM. WILLEMART et CHAMPETIER.

M^{lle} Jeannine CHAUVELIER, Ingénieur-Chimiste I. C. P., 7, square Delormel, Paris (14^e), présentée par MM. PRÉVOST et CHAMPETIER.

M. Eugène AUBBL, Professeur à la Faculté des Sciences, Institut de Biologie physico-chimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris (5^e), présenté par MM. VAVON et G. DUPONT.

Les plis cachetés suivants ont été déposés : le 29 octobre par M. JACQUES (880), le 2 novembre par M. SEGUIN (881).

Résumé de l'exposé du 12 Novembre 1943

Le spectre hertzien des molécules polaires.
par Pierre GIRARD et Paul ABADIE.

Cette méthode spectrale est applicable aux molécules possédant un moment permanent. Les spectres sont constitués par des courbes représentant les variations de la constante diélectrique du milieu (dispersion) ou par des courbes représentant les variations de l'absorption de l'énergie électro-magnétique par le milieu (absorption) en fonction de la fréquence hertzienne. Les deux sortes de courbes sont solidaires traduisant un même processus : l'orientation de la molécule polaire dans le champ alternatif. Les renseignements fournis par ces spectres sont relatifs à la forme des molécules, ou, dans le cas de solutions (dipôles dans solvant non polaire) aux interactions entre le solvant et le dipôle, interactions pouvant se traduire pour certaines molécules polaires très plastiques (alcools) par des déformations considérables. La méthode a été aussi appliquée aux grosses molécules colloïdales, qu'il s'agisse de solutions ou de corps solides (par exemple le caoutchouc solide ou en solution). Ici les spectres et les renseignements qu'ils fournissent sont différents. Ils concernent la texture du milieu (différentes sortes de micelles, leurs proportions, etc.).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Préparation et structure du métaphosphate ferrique anhydre; par Paul BRASSEUR (27.5.43).

Le métaphosphate ferrique anhydre $3 \text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3$ peut être obtenu soit par attaque de l'oxyde ferrique par l'acide phosphorique ou par l'acide métaphosphorique, soit par deshydratation d'un métaphosphate ferrique hydraté, soit encore par combinaison directe de Fe_2O_3 et de P_2O_5 .

Le métaphosphate ferrique anhydre possède toujours la même structure aux rayons X quelle que soit la manière dont il a été préparé et les cristaux auxquels il donne naissance sont monocliniques au microscope.

Entre 200° et 250° , l'attaque de l'oxyde ferrique par l'acide phosphorique donne un phosphate hydraté $2 \text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$; ce dernier se deshydrate en donnant un phosphate $2 \text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3$ caractérisé par son cliché de rayons X.

L'existence du métaphosphate ferrique anhydre a été signalée par R. Maddrel (1). Hautefeuille et Margottet (2), ainsi que K. R. Johnson (3), l'ont obtenu en dissolvant au rouge des sels ferriques dans un excès d'acide métaphosphorique, puis en laissant cristalliser par refroidissement. Hautefeuille et Margottet le décrivent comme formé de prismes orthorhombiques vert pâle terminés à leurs extrémités par un pointement à quatre faces.

Ces mêmes auteurs (Hautefeuille et Margottet (4), en dissolvant de l'oxyde ferrique dans l'acide phosphorique et en chauffant la solution obtenue à diverses températures, ont préparé différents métaphosphates anhydres et hydratés. A 100° , ils ont obtenu le composé $3 \text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ sous la forme d'une poudre cristalline rose; entre 150° et 200° , il se dépose un autre métaphosphate à $4 \text{H}_2\text{O}$; au-dessus de 200° , tous les métaphosphates sont anhydres, de 200° à 250° , ils prennent l'aspect de courts prismes orthorhombiques, puis de 250° au rouge, de fuseaux vert pâle, et au-dessus du rouge, de longs prismes clinorhombiques de même couleur.

D'autres phosphates de composition voisine, ont été signalés: Millot (5) a préparé un phosphate acide $2 \text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ par attaque de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ par PO_3H , suivie d'un lavage à l'eau. C'est une poudre cristalline blanc jaunâtre qui par calcination, donne un émail gris de composition $2 \text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3$, soluble dans les acides.

Plus tard, S. R. Coster et H. H. Hartshorne en étudiant le système $\text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ ont retrouvé ce phosphate à $8 \text{H}_2\text{O}$.

J'ai repris les expériences d'Hautefeuille et Margottet, en vue d'étudier les produits obtenus notamment au microscope et aux rayons X par la méthode des poudres. J'ai en outre, préparé le métaphosphate anhydre par deshydratation d'un métaphosphate hydraté et par combinaison directe de P_2O_5 et de Fe_2O_3 .

1° Attaque de l'oxyde ferrique par l'acide phosphorique.

L'oxyde ferrique utilisé ne doit pas avoir été fortement calciné; sinon, il ne se dissout que peu ou pas dans l'acide phosphorique.

A. — *Variété obtenue entre 200° et 250° .* — L'oxyde de fer est jeté par petites portions dans l'acide phosphorique chaud: l'attaque est assez vive: la solution prend une couleur rose et il se dépose des cristaux de métaphosphate hydraté. Le liquide visqueux qui surnage est alors décanté et porté vers 220° ; il se forme une petite quantité de cristaux très petits, on ajoute alors de l'oxyde ferrique qui se dissout très lentement; la masse qui était limpide devient opaque. Après refroidissement, le tout est repris par l'eau et la suspension obtenue est centrifugée, lavée par centrifugation et séchée. On recueille une petite quantité d'une poudre cristalline blanc grisâtre.

Cette poudre est insoluble dans l'acide chlorhydrique, l'analyse se fait par fusion alcaline aux carbonates; après reprise par l'eau chaudé et filtration, le phosphore est dosé dans la solution par le réactif magnésien et le fer est dosé dans le précipité par gravimétrie.

Sur	0,1037 g	Pour 1 g	Théorie pour
			$2 \text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3,$ $3 \text{H}_2\text{O}$
P_2O_5	0,0582 g	0,563 g	0,57
Fe_2O_3	0,0340 g	0,329 g	0,322
H_2O	0,0109 g	0,105 g	0,108
	0,1031 g	0,997 g	1,000

Le départ de l'eau par calcination est très lent comme l'indique la courbe (fig. 1). Ce n'est qu'après un chauffage de 9 heures à 800° que le poids reste constant; la perte de poids est alors de 10,5 0/0. Le composé hydraté donne aux rayons X le cliché de poudre cristalline I'. Après départ des trois molécules d'eau, le nouveau cliché obtenu, I, est identique au premier (I') à l'exception d'une faible interférence correspondant à la plus grande des distances réticulaires.

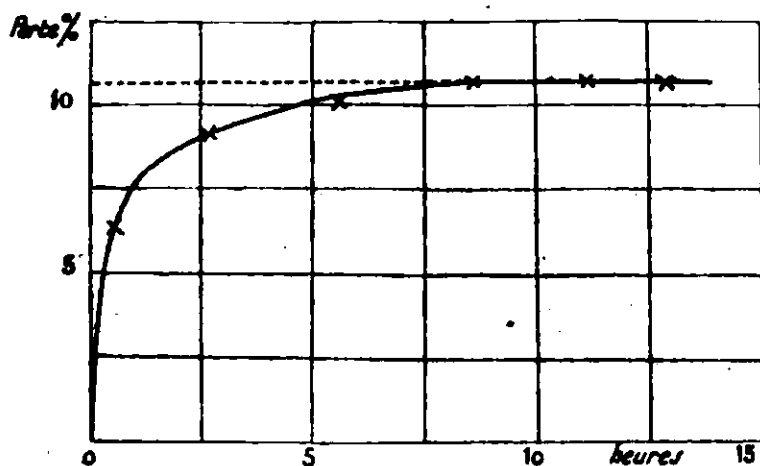


Fig. 1

Un chauffage à plus de 800° provoque le frittage de la poudre cristalline et le cliché de rayons X obtenu alors est moins net; les raies du phosphate acide s'affaiblissent et il en apparaît d'autres appartenant à un phosphate basique.

Le composé obtenu n'est donc pas un métaphosphate, mais un phosphate acide $2 \text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ qui, par calcination, se déshydrate lentement en donnant un phosphate $2 \text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3$ sans que la structure cristalline ait beaucoup changé.

B. — *Variété obtenue entre 250° et le rouge (variété B).* — La solution phosphorique, préalablement saturée d'oxyde de fer, est portée à 300°; on ajoute à ce moment, et par petites portions, de l'oxyde ferrique, ce qui permet d'augmenter la quantité de métaphosphate obtenue. L'extraction des cristaux se fait par lavage à l'eau chlorhydrique chaude. Au microscope, ces cristaux ont la forme de fuseaux plats et vert pâle dont la face la plus large est constituée par un losange plus ou moins bien formé (fig. 2). Aux rayons X, par la méthode des poudres, ces cristaux donnent le cliché II.

C. — *Variété obtenue au-dessus du rouge (variété C).* — La solution saturée à 100° est chauffée vers 600°; il se forme des cristaux très petits et verdâtres qui sont extraits suivant la même technique. Aux rayons X, ces cristaux donnent également le cliché II.

Analyses. — Mêmes méthodes que pour la variété A.

	B sur 1 g	C sur 1 g	Théorie pour $3 \text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3$
P_2O_5	0,716 g	0,714 g	0,726
Fe_2O_3	0,283 g	0,282 g	0,274
	0,999 g	0,996 g	1,000

2° Attaque de l'oxyde ferrique par l'acide métaphosphorique.

L'acide métaphosphorique provient de la calcination du phosphate d'ammonium. Quand on chauffe sans précaution, avec l'oxyde ferrique, on obtient souvent une masse vitreuse, violette, difficilement soluble dans l'eau bouillante. Pour obtenir un produit bien cristallisé, il faut :

1° Utiliser un gros excès d'acide métaphosphorique (8 à 10 fois la quantité théorique par exemple);

2° Chauffer d'abord modérément (300°) tant que l'oxyde ferrique n'est pas entièrement dissous, car l'attaque d'un oxyde fortement calciné est très difficile; chauffer alors vers 900°;

3° Refroidir doucement entre 900° et 500°, pour que la cristallisation se produise lentement. La masse se dévitriifie et prend un aspect opaque, bleu violacé; on la

reprend par l'eau chaude (la dissolution est très lente); il reste une poudre cristalline, blanc verdâtre, insoluble dans l'eau et les acides, même à l'ébullition. La désagrégation de la masse est pénible; on peut la rendre plus facile, si on ne tient pas à obtenir des cristaux très bien formés, en ne dépassant pas 750° ; la reprise par l'eau chaude est alors très facilitée.

Les cristaux sont analysés par la même méthode que précédemment; leur composition est bien celle du métaphosphate.

	Trouvé	Théorie
Fe.....	0,201 g	0,192
PO ₅	0,808 g	0,808
	1,009 g	1,000

Au microscope, les cristaux vert-jaunâtre se présentent comme des prismes très allongés, bien formés et fortement biréfringents. L'indice de réfraction est voisin de 1,7. Ce sont des cristaux d'aspect monoclinique, présentant une extinction oblique en lumière polarisée, ce qui confirme qu'ils possèdent une symétrie inférieure à celle du système rhomboédrique.

Aux rayons X ces cristaux donnent le diagramme II, signalé précédemment.

Si l'on effectue une série de préparations à des températures échelonnées entre 630° et 800° , on obtient tous les intermédiaires entre les fuseaux, les prismes courts et les prismes allongés (fig. 2). Cette constatation appuie les conclusions

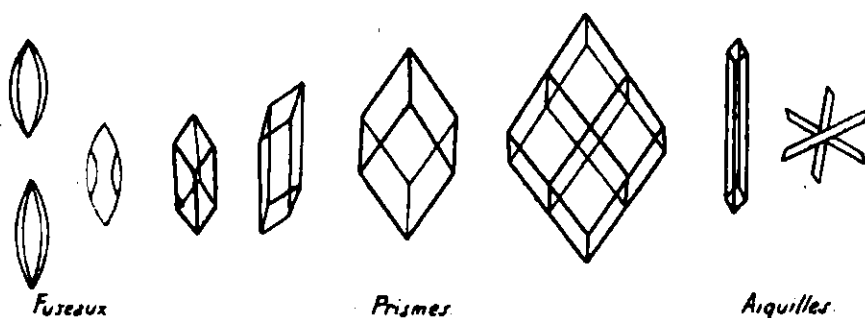


Fig. 2. - Cristaux de métaphosphate ferrique.

de l'analyse aux rayons X et confirme que ces trois formes de cristaux constituent une seule et même espèce chimique. Cette identité des résultats est d'autant moins surprenante que le bain fondu dans lequel les cristaux prennent naissance a pratiquement la même composition, au bout d'un certain temps, que l'on parte d'acide phosphorique, d'acide métaphosphorique ou de phosphate d'ammonium.

3° Déshydratation d'un métaphosphate hydraté.

On obtient facilement le composé $3 \text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ en dissolvant au bain-marie de l'oxyde ferrique ns dal'acide phosphorique et en prolongeant le chauffage jusqu'à cristallisation. Il se forme une poudre cristalline rose que l'on peut extraire de la solution par lavage à l'alcool et à l'éther. Par calcination, cette poudre devient incolore, et donne aux rayons X le diagramme II du métaphosphate monoclinique anhydre.

4° Combinaison directe de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde ferrique.

L'oxyde ferrique cristallisé ne se combine pas directement à l'anhydride phosphorique. Si l'on chauffe un mélange de Fe_2O_3 , rhomboédrique et de P_2O_5 , ce dernier se sublime sans réagir.

Par contre, les oxydes précipités, et déshydratés, se combinent vivement avec P_2O_5 , même s'ils ont été recuits à une température inférieure au point de cristallisation. L'examen du produit résultant montre que l'on a affaire à un mélange de métaphosphate ferrique cristallisé et d'oxyde ferrique. L'oxyde ferrique est soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant et il reste le métaphosphate ferrique pur. Ce métaphosphate est cristallisé dans le système monoclinique (cliché II).

L'étude de cette réaction au couple différentiel enregistreur montre que la température de cristallisation de l'oxyde amorphe est relevée et coïncide avec la température de combinaison. Dans l'établissement de la courbe différentielle de la

figure (3), l'une des soudures du couple a été placée dans un mélange $P_2O_5-Fe_2O_3$; l'autre soudure a été placée dans l'oxyde pur. Les deux dégagements de chaleur produisent donc des déviations de sens opposés. La première déviation correspond à la cristallisation de l'oxyde et se produit à 290° ; la deuxième déviation correspond

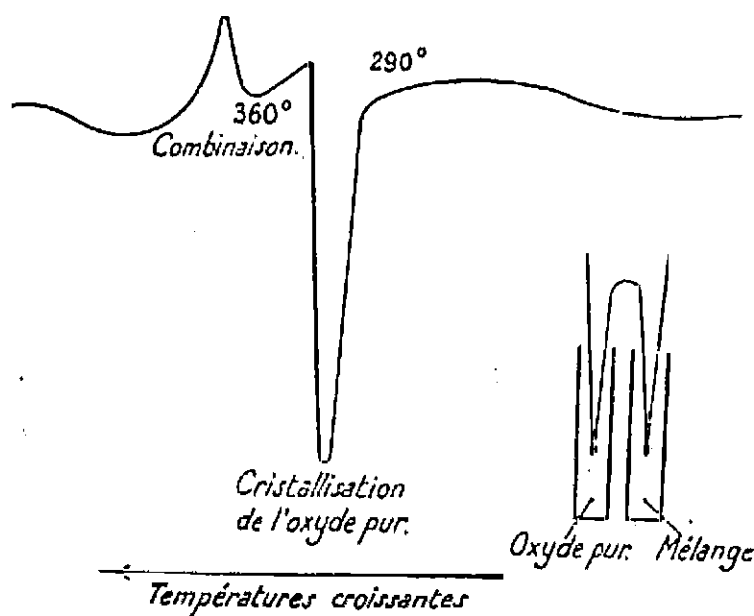


Fig. 3

à la combinaison qui se produit ici à 360° . Une expérience indépendante montre qu'aucun phénomène thermique ne se produit dans le mélange réactionnel avant la combinaison. La cristallisation ne se produit donc pas dans ce mélange à la température à laquelle elle aurait lieu si l'oxyde était seul. Elle coïncide avec la réaction chimique, et c'est probablement cette cristallisation qui fait déclencher la réaction. L'écart que l'on constate entre la température de cristallisation de l'oxyde et la température de réaction est toujours sensiblement inférieur à 100° .

La proportion d'oxyde ferrique combiné dépend de la nature de l'oxyde. Avec un oxyde amorphe, c'est-à-dire lavé à froid, la combinaison est presque totale. La courbe différentielle de la figure (4) correspond à la réaction entre cet oxyde

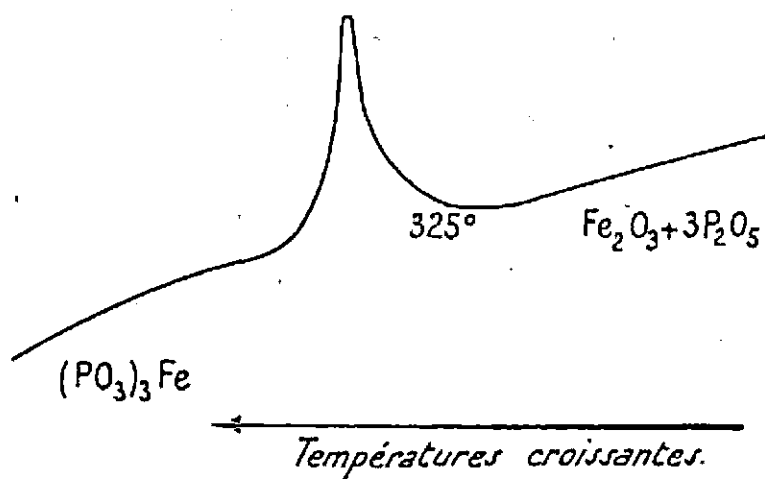


Fig. 4

amorphe et l'anhydride phosphorique en proportions correspondant au métaphosphate. Dans cette expérience, la réaction commence à 325° .

Seul, l'oxyde ferrique amorphe réagit sur l'anhydride phosphorique pour donner du métaphosphate et la température de combinaison est voisine de 350° . Le métaphosphate obtenu donne aux rayons X le cliché II du métaphosphate monoclinique.

Conclusion. — Les quatre espèces de cristaux signalées par Hautefeuille et Margottet correspondent : l'une à un phosphate $2 P_2O_5, Fe_2O_3, 3 H_2O$ qui se déshydrate sans presque changer de structure, les trois autres à un même métaphosphate ferrique anhydre cristallisé dans le système monoclinique.

Origine du métaphosphate	Température de formation	Composition	Aspect	R.X.
	200°-250°	2 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃ , 3 H ₂ O	Très petits prismes blanchâtres	I'
Attaque de Fe ₂ O ₃ par PO ₄ H ₃	Déshydratation du précédent	2 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	—	I
	250°-500°	3 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	Fuseaux et prismes vert pâle	II
	< 500°	3 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	Prismes	II
Attaque de Fe ₂ O ₃ par PO ₄ H ₃	650°-800°	3 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	Prismes monocliniques vert pâle	II
Déshydratation de 3 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃ , 6 H ₂ O	800°	3 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	Poudre cristalline blanche	II
Combinaison de P ₂ O ₅ avec Fe ₂ O ₃	vers 350°	3 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	—	II

(1) R. MADDREL, *Phil. Mag.*, 1847, 30, 326. — (2) P. HAUTEFEUILLE et MARGOTTET, *C. R.*, 1883, 96, 850. — (3) K. R. JOHNSON, *Ber.*, 1889, 22, 978. — (4) P. HAUTEFEUILLE et MARGOTTET, *C. R.*, 1888, 108, 136. — (5) MILLOT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1874, 22, 243. — (6) S. R. CARTER et H. H. HARTSHORNE, *J. Chem. Soc.*, 1923, 123, 2223.

(Laboratoire de Chimie Minérale,
Institut de Chimie, Paris.)

2. — Étude de la conductibilité électrique des oxydes de titane, d'étain et de cérium en fonction de la température et du milieu; par M. Marc FOEX (22.2.43).

L'auteur a étudié, entre 20° C et 1200° C, et en différents milieux, la conductibilité électrique des oxydes de titane, d'étain et de cérium de forme XO₂, ainsi que celle des oxydes inférieurs Ti₂O₃, SnO et Ce₂O₃. La résistivité, de ces différents oxydes varie généralement, en fonction de la température, suivant l'équation $\rho = Ae^{B/T}$ (T température absolue, A et B constantes spécifiques de chaque oxyde). TiO₂, SnO, et CeO₂ présentent un beaucoup plus forte conductibilité en milieu neutre (azote, vide) qu'en milieu oxydant (oxygène, air), phénomène attribuable à une légère dissociation de ces oxydes en l'absence d'oxygène. Ti₂O₃, SnO et Ce₂O₃ sont beaucoup plus conducteurs que les dioxydes correspondants. La conductibilité de ces différents oxydes paraît être d'ordre électronique. L'auteur compare enfin la conductibilité des oxydes précédents à celle présentée par divers oxydes métalliques.

Cette étude a pour objet l'établissement, dans différentes conditions, de la conductibilité électrique des oxydes de titane, d'étain et de cérium de forme XO₂ (TiO₂, SnO₂, CeO₂) ainsi que de celle des oxydes inférieurs suivants: Ti₂O₃, SnO et Ce₂O₃.

Historique. — La conductibilité électrique de ces différents oxydes n'a été mesurée que dans des conditions particulières (à des températures ou dans un milieu donné). Seule la détermination de la conductibilité de l'oxyde de titane TiO₂ a fait l'objet de travaux importants. Voici, par ordre historique, un résumé de ces travaux:

Dœlter (1) a mesuré la résistivité, suivant l'axe, d'un cristal d'oxyde d'étain SnO, entre 360° et 1430°.

Veil (2) a déterminé la conductibilité, en présence d'air, de bâtonnets d'oxydes TiO₂ (885°-1320°), SnO₂ (805°-1320°), CeO₂ (705°-1210°) et SnO. Cet auteur obtient ses échantillons en malaxant les oxydes pulvérisés avec de la mie de pain, en passant la pâte à la filière avec une presse et en calcinant les produits obtenus. Toutefois, le résidu fixe du pain calciné n'étant pas négligeable (*) il est à craindre que les conductibilités ainsi obtenues ne soient influencées par ces impuretés.

Friedrich et Sittig (3 à 5) ont mesuré les résistivités des oxydes Ti₂O₃, SnO et Ce₂O₃ à la température ordinaire. De même, Le Blanc et Sachse (6) donnent les conductibilités spécifiques à la même température, des oxydes SnO et SnO₂.

Guillery (7) a déterminé les conductibilités de l'oxyde SnO aux basses températures. Meissner, Franz et Westerhoff (8) ont établi les variations de la résistance électrique, aux basses températures des oxydes SnO (3°,7 à 273°,16 K) et SnO₂ (3°,78 à 4°,26 K).

Meyer et Neldel (9 et 10) ont déterminé, en fonction de la température, jusqu'à 1000°, la conductibilité spécifique d'oxydes de titane (TiO₂) plus ou moins réduits.

(*) Les cendres du pain sont de l'ordre de 1 0/0 et contiennent SiO₂, P₂O₅, Na₂O, K₂O, MgO, etc.

Cette conductibilité dépendrait du nombre d'électrons de valence du titane, libres par unité de volume de l'oxyde.

Thumaner (11) donne dans un tableau contenant différentes constantes physiques de produits réfractaires, la résistivité de l'oxyde de titane à 25°.

Enfin, récemment Earle (12) a étudié la conductibilité spécifique de l'oxyde TiO_2 , sous différentes pressions d'oxygène, entre 500° et 1000°. La conductibilité décroît lorsque la pression augmente.

Préparation des oxydes étudiés. — La présence d'impuretés modifiant considérablement la conductibilité des oxydes, il importe d'opérer sur des produits aussi purs que possible. Les différents oxydes étudiés ont été préparés selon les procédés ci-dessous :

TiO_2 , par calcination de l'acide titanique pur, exempt de fer.

Ti_2O_3 , par réduction par l'hydrogène exempt d'oxygène*, à 1250°, de l'oxyde titanique précédent, réparti en couche mince (voir à ce sujet Billy (13), Friedrich et Sittig 4). L'oxyde bleu foncé obtenu reprend par calcination à l'air à 1000°, 7,09 0/0 de son poids, en donnant l'oxyde blanc TiO_2 , (le calcul indique 7,15 0/0).

SnO_2 , à partir d'étain électrolytique à 99,95 0/0. Différentes méthodes ont été utilisées pour faire l'oxyde : a) oxydation à 1200° de l'oxyde stanneux cristallisé (voir plus loin); b) dissolution de l'étain dans l'acide chlorhydrique, précipitation de l'oxyde stanneux par l'ammoniaque et calcination à l'air à 1200° du produit obtenu; c) combustion de l'étain dans l'oxygène (fleur d'étain); d) attaque de l'étain par l'acide nitrique et calcination à l'air à 1200° de l'oxyde insoluble obtenu.

SnO par la méthode suivante (dérivée de celle de Frankel et Sniischki, 14) : L'étain est attaqué par l'acide chlorhydrique, on décante avant que l'étain ne soit complètement dissout, de manière à ce que tout l'étain dissout reste à l'état de chlorure stanneux. On précipite ensuite, par un excès de carbonate de soude en solution, de l'hydroxyde stanneux blanc, qu'une brève ébullition de quelques minutes transforme en cristaux violets d'oxyde stanneux (dimension des cristaux 0,1 mm). Les cristaux pulvérisés donnent une poudre brune.

CeO_2 , par calcination d'un oxalate de cérium à 99,9 0/0. Ce produit m'a été prêté par M. Trombe, que je tiens à remercier ici.

Ce_2O_3 , par réduction, à 1250°, par l'hydrogène exempt d'oxygène, de l'oxyde précédent réparti en couche mince (voir à ce sujet Friedrich et Sittig, 4). L'oxyde jaune verdâtre obtenu prend par calcination à l'air à 1000° 4,74 0/0 de son poids en redonnant l'oxyde cérique CeO_2 , (le calcul indique 4,87 0/0).

Enfin, on a également étudié un oxyde bleu obtenu par réduction partielle de l'oxyde CeO_2 , par l'hydrogène à 1000°. Cet oxyde reprend par calcination à l'air à 1000°, 2,10 0/0 de son poids (composition Ce_2O_3 , 45 0/0, CeO , 55 0/0 en poids).

Méthode utilisée. — Les oxydes sont finement pulvérisés (passage à travers un tamis ayant 5.000 mailles au cm^2), ils sont ensuite mouillés avec 2 0/0 d'eau distillée et agglomérés sous une pression de 3.000 kgs- cm^2 dans un moule cylindrique vertical graissé à l'huile de vaseline. On obtient ainsi des éprouvettes cylindriques de 1 cm de diamètre et de 2 à 4 cm de hauteur. Les éprouvettes des oxydes inférieurs sont immergées dans l'éther de manière à dissoudre les matières grasses provenant du contact avec les parois du moule, elles sont ensuite traitées à 1200° dans l'hydrogène (Ti_2O_3 , Ce_2O_3) ou dans l'azote (oxyde bleu de cérium) ou seulement à 100° (SnO). En outre, des essais ont été effectués avec une éprouvette taillée dans de l'oxyde de titane préalablement fondu.

Pour les mesures de résistance, les éprouvettes sont placées entre deux électrodes planes de platine appuyant sur les deux faces circulaires formant les extrémités du cylindre. Pour assurer de bons contacts il est indispensable de faire porter à l'électrode supérieure, par l'intermédiaire d'une tige de quartz, une charge minimum de 1.000 g, ce qui correspond à une pression sur l'éprouvette de 1270 g par cm^2 (section des éprouvettes 0,785 cm^2). Le système éprouvette-électrodes est placé dans un tube de silice étanche dans lequel on peut introduire une atmosphère déterminée ou faire le vide. Le chauffage est assuré par un four électrique entourant le tube de silice.

L'échantillon ainsi placé est soumis à une différence de potentiel alternative de 3 à 220 volts (50 périodes seconde), on mesure l'intensité du courant qui traverse les éprouvettes. Pour les résistances les plus faibles (quelques ohms ou fractions d'ohm) il est nécessaire de tenir compte de la résistance du circuit.

Résultats obtenus. — Dans les tableaux ci-dessous sont portés les résistivités en ohms-cm des différents oxydes examinés, en atmosphère d'oxygène, d'air, d'azote (exempt d'oxygène), d'hydrogène (exempt d'oxygène) ou dans le vide (pression 0,1 mm). La vitesse de chauffe ou de refroidissement étant de 500° heure

(*) L'oxygène résiduaire contenu dans l'hydrogène électrolytique utilisé est enlevé par passage du gaz sur du cuivre en rouge, l'eau formée est absorbée par de l'acide sulfurique et de l'anhydride phosphorique. L'azote utilisé plus loin est également désoxygéné par passage sur du cuivre à 700°.

1° *Oxydes de titane.*

TABLEAU I.

Température °C	Résistivités en ohms-cm TiO ₂ aggloméré								TiO ₂ fondu azote	TiO ₂ aggloméré hydrogène
	Oxygène		Air		Azote		Vide			
	Chauffe	Refroidissement	Chauffe	Refroidissement	Chauffe	Refroidissement	Chauffe	Refroidissement		
20°									5,0.10 ³	1,5
100°						3,0.10 ³		5,0.10 ³	1,4.10 ³	1,0
200°						4,5.10 ³		1,1.10 ³	3,5.10 ³	0,75
300°						3,3.10 ³		8,5.10 ³	1,6.10 ³	0,60
400°						4,0.10 ³		1,5.10 ³	9,2	0,52
500°	4,0.10 ³	3,5.10 ³	8,0.10 ³	1,8.10 ³	1,8.10 ³	8,2.10 ³	1,2.10 ³	4,0.10 ³	5,7	0,46
600°	1,6.10 ³	1,5.10 ³	1,8.10 ³	1,1.10 ³	6,0.10 ³	8,4.10 ³	4,0.10 ³	1,5.10 ³	4,0	0,42
700°	1,4.10 ³	1,3.10 ³	1,1.10 ³	7,5.10 ³	4,5.10 ³	1,6.10 ³	2,8.10 ³	6,5.10 ³	3,1	0,39
800°	1,6.10 ³	1,2.10 ³	1,2.10 ³	9,0.10 ³	5,0.10 ³	6,8.10 ³	3,3.10 ³	2,8.10 ³	2,4	0,36
900°	2,6.10 ³	1,8.10 ³	1,8.10 ³	1,2.10 ³	8,0.10 ³	8,2.10 ³	5,2.10 ³	1,2.10 ³	2,0	
1000°	4,2.10 ³	2,4.10 ³	3,0.10 ³	1,6.10 ³	1,3.10 ³	1,3.10 ³	8,0.10 ³	7,0	1,5	
1100°	6,5.10 ³	5,0.10 ³	4,0.10 ³	8,0.10 ³	1,6.10 ³	6,0	1,0.10 ³	4,0		
1200°	1,4.10 ³	1,4.10 ³	8,5	8,5	8,5	8,5	2,2	2,2		

La densité apparente de TiO₂ aggloméré est 2,5, si l'on admet 4,3 pour densité de l'oxyde de titane (rutil), la porosité est de 42 %. La densité apparente de Ti₂O₃ est 2,7.

Les échantillons de TiO₂ par chauffage dans l'azote ou dans le vide, à 1200°, deviennent gris-bleu pâle, la coloration étant plus accentuée pour les éprouvettes placées dans le vide. A l'apparition de cette coloration correspond une très faible perte de poids des échantillons, de l'ordre de 1 à 3 dix millièmes. Par oxydation à 1000° les échantillons reprennent leur poids et leur coloration primitifs.

L'oxyde de titane TiO₂ fondu au chalumeau hydrogène-oxygène en flamme oxydante (P. F. TiO₂, 1600° environ, Ruff 15) est bleu noir ($d = 3,9$ pour le produit homogène, non broyé). Cet oxyde est légèrement réduit, il reprend en effet par calcination à l'air, à 1200°, 0,22 0/0 de son poids (soit 0,55 0/0 de la teneur totale en oxygène de l'oxyde TiO₂). L'oxydation est toutefois très difficile et il est nécessaire de broyer très finement l'échantillon pour y parvenir, sur un échantillon de dimension considérable l'oxydation reste en effet superficielle.

2° *Oxydes d'étain.*

TABLEAU II.

TABLEAU II.										SnO ₂ (préparé par attaque de l'étain par l'acide nitrique) aggloméré	
Résistivités en ohms-cm											
SnO ₂ (préparé par oxydation de SnO) aggloméré											
Température t °C	Oxygène		Air		Azote		Vide		oxygène	azote	
	Chauffe	Refroi- dissement	Chauffe	Refroi- dissement	Chauffe	Refroi- dissement	Chauffe	Refroi- dissement	Chauffe	Chauffe	
20°									4,0.10 ³	2,5.10 ³	
100°									2,0.10 ³	1,1.10 ³	
200°									1,5.10 ³	8,0.10 ³	
300°						5,0.10 ³		3,0.10 ³	4,5.10 ³	5,0.10 ³	
400°	8,0.10 ³					1,2.10 ³		6,0.10 ³	2,2.10 ³	2,5.10 ³	
500°	5,0.10 ³	4,0.10 ³	7,0.10 ³	4,0.10 ³	1,0.10 ³	1,5.10 ³	9,0.10 ³	8,0.10 ³	1,8.10 ³	1,7.10 ³	
600°	1,4.10 ³	2,0.10 ³	1,8.10 ³	1,5.10 ³	1,5.10 ³	1,7.10 ³	1,2.10 ³	9,0.10 ³	2,0.10 ³	6,5.10 ³	
700°	2,0.10 ³	2,0.10 ³	1,7.10 ³	1,4.10 ³	1,4.10 ³	4,2.10 ³	1,2.10 ³	2,5.10 ³	3,2.10 ³	2,5.10 ³	
800°	2,5.10 ³	2,8.10 ³	2,2.10 ³	1,6.10 ³	1,6.10 ³	1,2.10 ³	1,2.10 ³	8,0.10 ³	9,0.10 ³	5,0.10 ³	
900°	4,0.10 ³	4,5.10 ³	3,2.10 ³	3,0.10 ³	2,4.10 ³	4,5.10 ³	2,0.10 ³	3,0.10 ³	2,0.10 ³	1,1.10 ³	
1000°	1,1.10 ³	1,2.10 ³	7,0.10 ³	6,0.10 ³	5,0.10 ³	1,6.10 ³	3,8.10 ³	1,0.10 ³	6,0.10 ³	8,0.10 ³	
1100°	3,0.10 ³	3,0.10 ³	1,8.10 ³	1,5.10 ³	1,0.10 ³	6,0.10 ³	7,5.10 ³	4,0.10 ³	1,5.10 ³	7,0	
1200°	1,0.10 ³	1,0.10 ³	6,0.10 ³	6,0.10 ³	3,0.10 ³	3,0.10 ³	1,8.10 ³	1,8.10 ³	4,5	2,0	

La résistivité de l'oxyde SnO_2 dépend beaucoup de son mode de préparation. C'est l'oxyde préparé par oxydation de l'oxyde stanneux cristallisé et broyé qui possède, à température égale, la plus forte résistance. L'oxyde préparé par attaque de l'étain par l'acide nitrique est beaucoup plus conducteur (tableau 2), cependant si l'attaque nitrique est prolongée longtemps après disparition de l'étain et si on procède ensuite à un chauffage de longue durée du produit dans l'oxygène, la résistivité de l'oxyde devient beaucoup plus considérable et se rapproche de celle de l'oxyde préparé par la première méthode. Les oxydes préparés pour les autres méthodes indiquées ci-dessus ont une résistivité assez voisine de celle de ce dernier oxyde. Ainsi à 1000° , sous oxygène, on trouve 1000ω (oxyde fleur) 700ω (oxyde préparé par calcination de l'hydroxyde stanneux) au lieu de 1300ω (oxyde préparé par oxydation de SnO).

La densité apparente de SnO_2 aggloméré est 4,0, si l'on admet 7,0 pour la densité réelle de cet oxyde, la porosité est de 43 0/0.

Les échantillons de SnO_2 , après avoir été chauffés dans l'azote ou dans le vide à 1200° , deviennent un peu gris. Par oxydation à 1000° on constate une très légère augmentation de poids de l'ordre de quelques dix millièmes.

Il n'a pas été possible de fondre l'oxyde SnO_2 au chalumeau hydrogène-oxygène, ce dernier se sublimant (voir à ce sujet Feiser, 16).

TABLEAU III.

Résistivités en ohms-cm
 SnO aggloméré

Température t° C	Oxygène Chauffe	Air Chauffe	Azote Chauffe	Hydrogène Chauffe
20°	$2,6.10^3$	$2,6.10^3$	$2,0.10^3$	$1,5.10^3$
100°	$2,5.10^3$	$2,0.10^3$	$1,5.10^3$	$1,0.10^3$
200°	$4,2.10^3$	$3,5.10^3$	$1,8.10^3$	$8,0.10^3$
300°	$1,8.10^3$	$1,2.10^3$	$6,0.10^3$	$1,0.10^3$
400°	$3,0.10^3$	$1,0.10^3$	$2,0.10^3$	
500°			$7,0.10^3$	
600°			$1,2.10^3$	
700°			$4,0.10^3$	

La densité apparente de l'oxyde SnO aggloméré est 4,0, si l'on admet 6,5 pour la densité réelle de cet oxyde, la porosité est de 39 0/0.

3° Oxydes de cérium.

TABLEAU IV.

Résistivités en ohms-cm
 CeO_2 aggloméré

TABLEAU IV.										Ce ₂ O ₃ , aggloméré hydrogène
Résistivités en ohms-cm CeO ₂ , aggloméré										
Température t°C	Oxygène		Air		Azote		Vide		Refrroi- dissement	
	Chauffe	Refrroi- dissement	Chauffe	Refrroi- dissement	Chauffe	Refrroi- dissement	Chauffe	Refrroi- dissement		
20°										
100°									1,3.10 ³	
200°									3,5.10 ³	
300°									4,0.10 ³	
400°									8,0.10 ³	
500°						2,5.10 ³		1,0.10 ³	2,0.10 ³	
600°	6,5.10 ³	6,2.10 ³	5,0.10 ³	3,8.10 ³	5,0.10 ³	1,5.10 ³	5,0.10 ³	6,0.10 ³	2,2.10 ³	
700°	6,8.10 ³	6,5.10 ³	4,0.10 ³	3,2.10 ³	2,5.10 ³	1,6.10 ³	2,1.10 ³	9,0.10 ³	1,0.10 ³	
800°	9,0.10 ³	9,0.10 ³	4,0.10 ³	3,0.10 ³	2,0.10 ³	3,0.10 ³	1,5.10 ³	1,5.10 ³	5,0.10 ³	
900°	9,0.10 ³	9,0.10 ³	5,2.10 ³	4,5.10 ³	2,8.10 ³	6,5.10 ³	2,5.10 ³	4,2.10 ³	3,0.10 ³	
1000°	2,0.10 ³	1,7.10 ³	1,0.10 ³	8,5.10 ³	6,5.10 ³	2,0.10 ³	4,2.10 ³	1,2.10 ³	2,0.10 ³	
1100°	4,4.10 ³	4,0.10 ³	2,5.10 ³	2,0.10 ³	1,4.10 ³	7,8.10 ³	1,1.10 ³	4,5.10 ³	1,4.10 ³	
1200°	1,1.10 ³	9,5.10 ³	8,0.10 ³	7,0.10 ³	4,0.10 ³	3,0.10 ³	2,5.10 ³	1,6.10 ³	1,0.10 ³	
1200°	4,2.10 ³	4,2.10 ³	2,4.10 ³	2,4.10 ³	1,1.10 ³	1,1.10 ³	6,5.10 ³	6,5.10 ³	7,0.10 ³	

En dehors des résultats précédents l'oxyde bleu de cérium, décrit précédemment, a dans l'azote une résistivité de 6ω à 1200° et de 50ω à 700° .

La densité apparente de CeO_2 aggloméré est 4,4 si l'on admet 7,3 pour la densité réelle de cet oxyde, la porosité est de 40 0/0. La densité apparente de Ce_2O_3 aggloméré est 4,3. Les échantillons de CeO_2 chauffés dans l'azote ou dans le vide, à 1200° , deviennent très légèrement bleu, par suite d'un léger départ d'oxygène, chauffés à 1000° à l'air ils reprennent en effet quelques dix millièmes de leur poids.

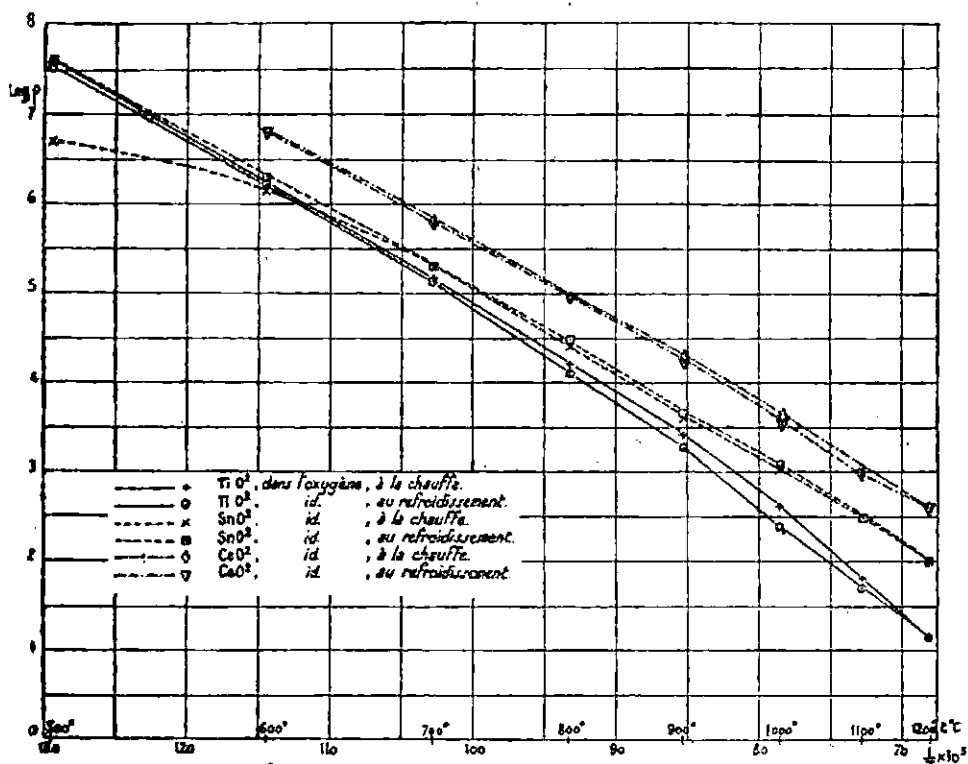


FIG. 1. — Variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, du logarithme décimal de la résistivité des oxydes TiO_2 , SnO_2 , et CeO_2 , en atmosphère d'oxygène.

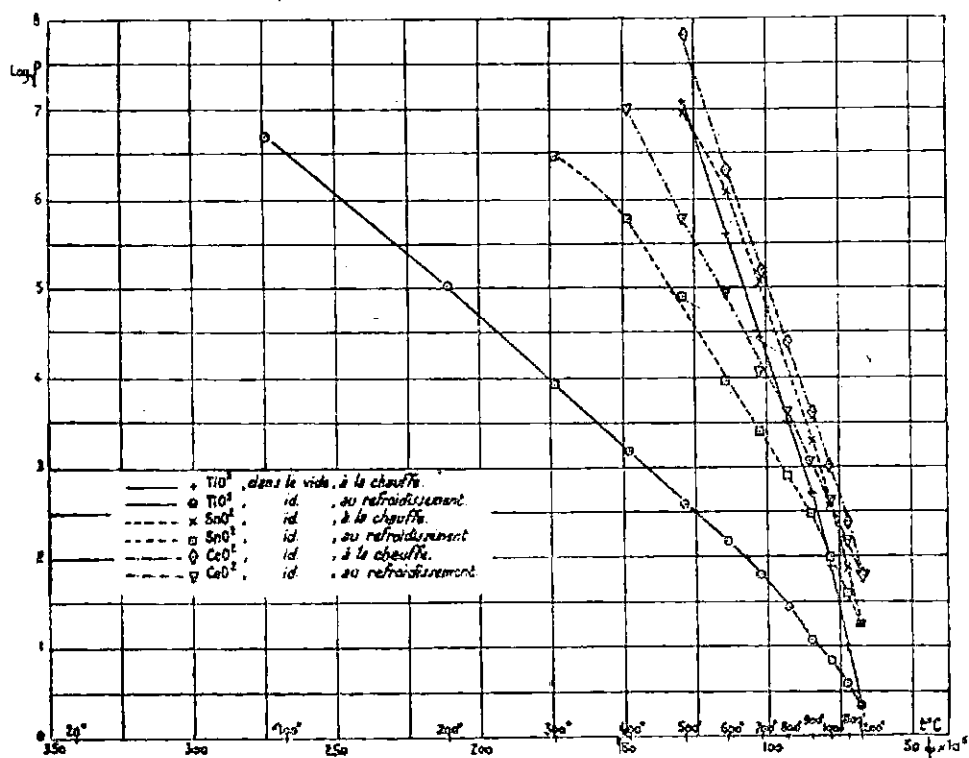


FIG. 2. — Variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, du logarithme décimal de la résistivité des oxydes TiO_2 , SnO_2 , et CeO_2 , dans le vide.

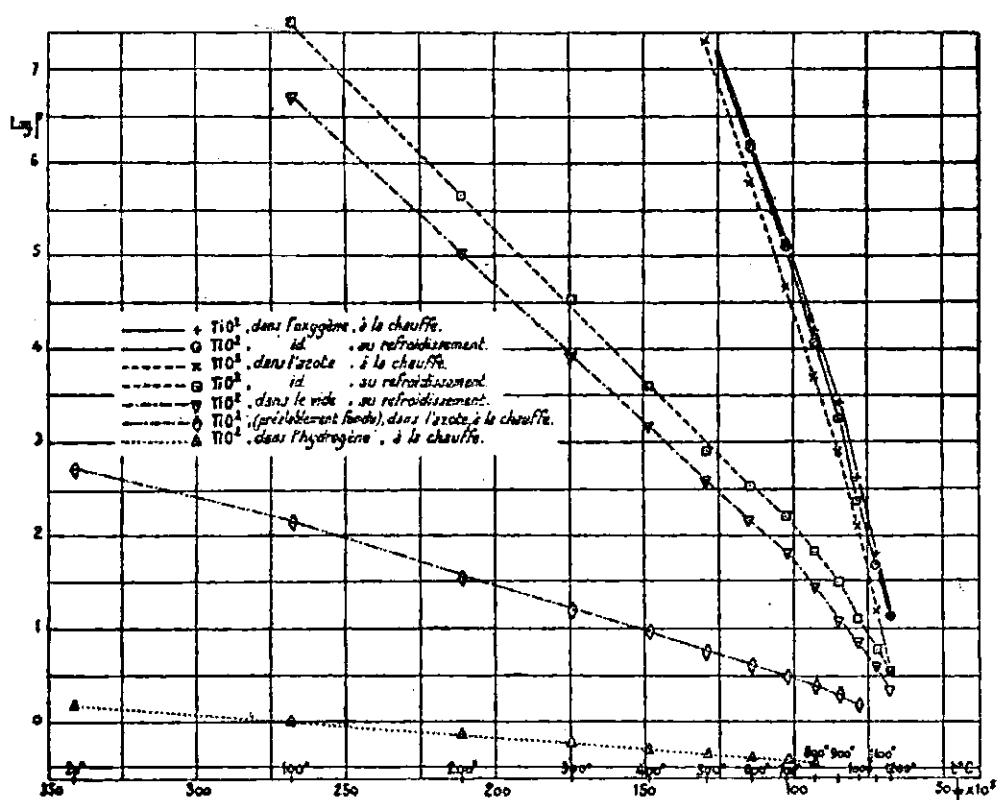


FIG. 3. — Variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, du logarithme décimal de la résistivité des oxydes TiO_2 (en atmosphère d'oxygène, d'azote ou dans le vide) et Ti_2O_3 (en atmosphère d'hydrogène).

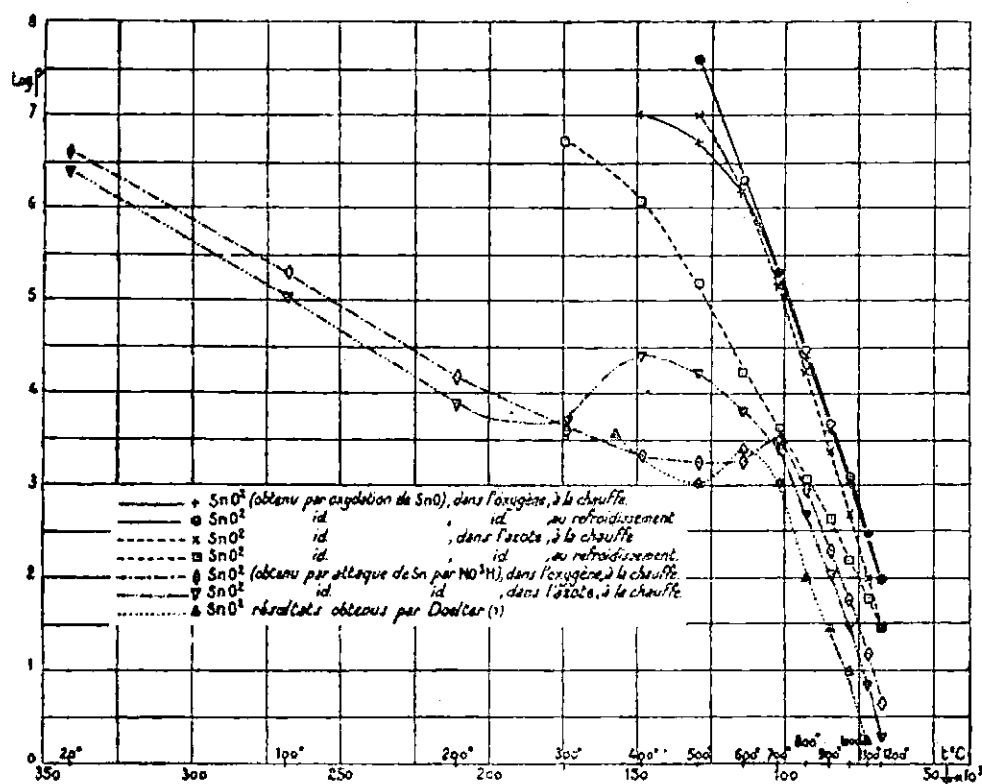


FIG. 4. — Variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, du logarithme décimal de la résistivité de l'oxyde SnO_2 , en atmosphère d'oxygène ou d'azote.

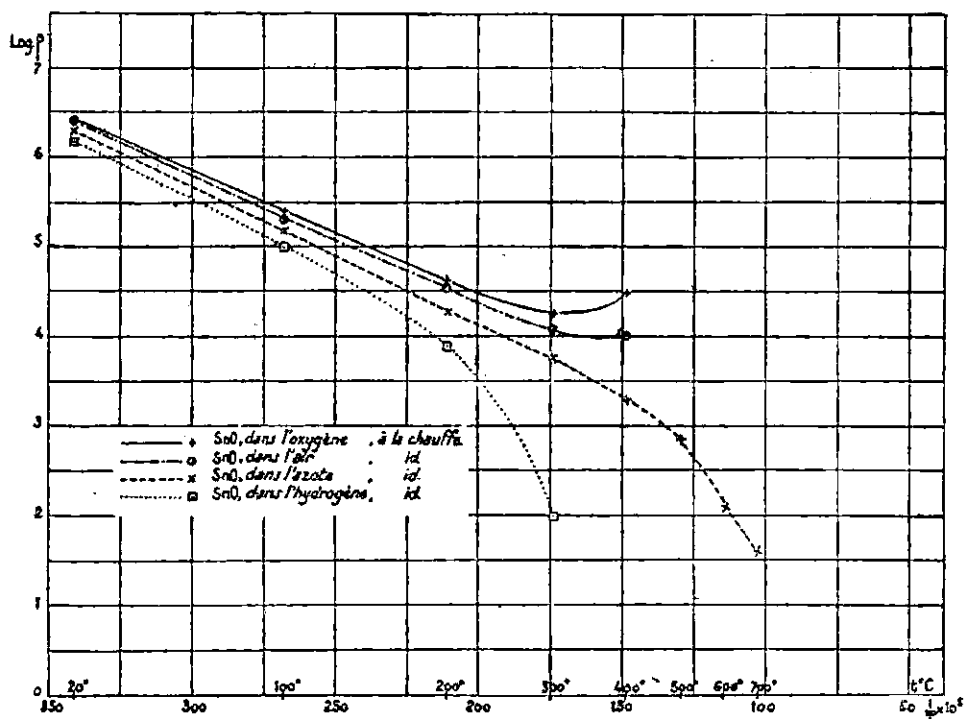


FIG. 5. — Variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, du logarithme décimal de la résistivité de l'oxyde SnO , en atmosphère d'oxygène, d'air, d'azote ou d'hydrogène.

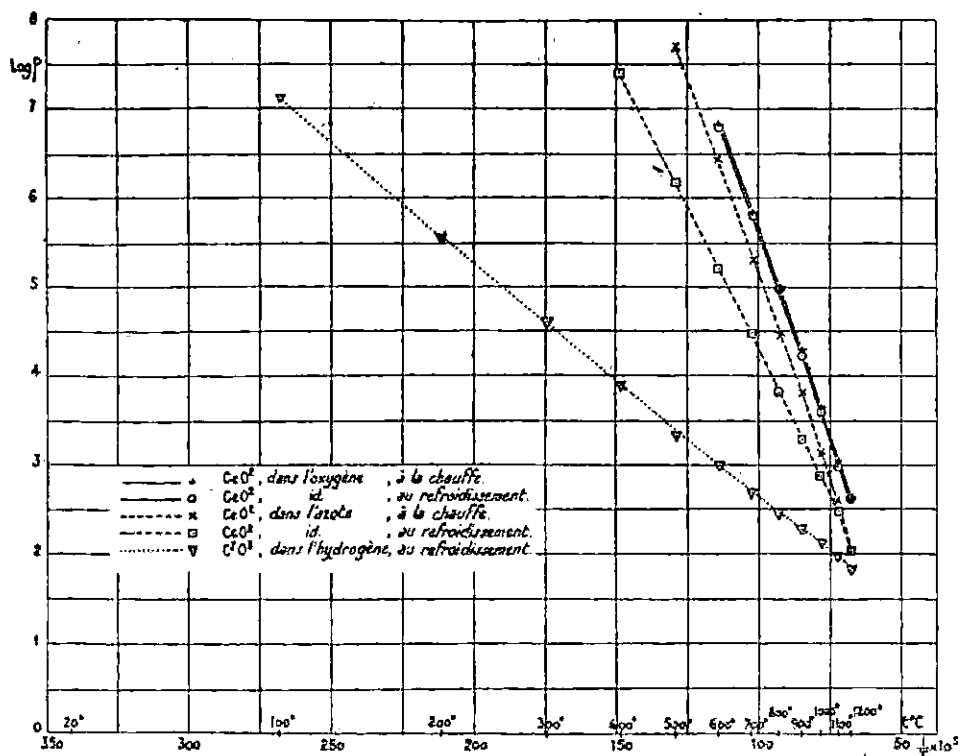


FIG. 6. — Variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, du logarithme décimal de la résistivité des oxydes CeO_2 (en atmosphère d'oxygène ou d'azote) et C_2O_3 (en atmosphère d'hydrogène).

Discussion des résultats obtenus.

La conductibilité électrique d'une substance dépend principalement des facteurs suivants (ou parfois seulement de certains de ces facteurs) :

a) *Méthode de préparation de la substance* (traitement chimique et thermique). De cette méthode résulte :

— la forme cristalline, amorphe ou vitreuse de la substance,
— la pureté, la nature et la quantité des matières étrangères, qui ont une grande importance.

b) *Compacité de l'éprouvette de substance servant aux mesures*. — Il peut s'agir soit d'un produit préalablement fondu, soit d'un produit aggloméré. Dans ce dernier cas la grosseur des grains, la pression d'agglomération et le traitement thermique du produit aggloméré déterminent la porosité de l'éprouvette étudiée.

c) *Milieu dans lequel se trouve placée l'éprouvette de mesure*.

— nature du milieu (composition du gaz utilisé).
— pression.

d) *Température de mesure*.

e) *Traitement thermique préalable de l'éprouvette*; la vitesse de chauffe ou de refroidissement en particulier peut parfois présenter une grande importance (transformation).

f) *Nature du courant électrique servant aux mesures*,

— courant alternatif (tension, nombre de fréquences...),
— courant continu (tension, surfaces de contact substance-électrodes, temps de passage du courant...).

g) *Nature des électrodes*.

Nous allons plus spécialement examiner l'action du milieu et celle de la température sur la conductibilité électrique des oxydes étudiés.

1° Examen des variations de la conductibilité électrique des oxydes étudiés en fonction de la température.

La conductibilité électrique des oxydes croît avec la température. Le plus souvent très rapidement.

Les différentes mesures effectuées à ce sujet indiquent que la résistivité ρ varie en fonction de la température suivant l'équation $\rho = Ae^{\frac{B}{T}}$ ou $\log \rho = C + \frac{D}{T}$ A, B, C, D étant des constantes, T la température absolue. Cette loi s'applique dans de larges intervalles de température, à condition que l'oxyde considéré en subisse pas de transformation. Les valeurs de $\log \rho$ sont d'après cela fonction linéaire de l'inverse des températures absolues.

Les oxydes examinés ici suivent en général la loi précédente. Les courbes des figures (fig. 1 à 6) donnent les valeurs du logarithme de la résistivité en fonction de l'inverse des températures absolues, elles sont le plus souvent sensiblement des droites. Examinons à quoi doivent être attribuées les anomalies observées :

TiO₂. Les irrégularités présentées, vers 1000°, par la résistivité de l'oxyde de titane, peuvent être attribuées, soit à un commencement de dissociation de l'oxyde soit aussi à un début de transformation de la forme rutille (quadratique et stable au-dessus de 1000°) en forme anatase (rhomboédrique) ou brookite (quadratique) et inversement. Cependant l'étude aux rayons X d'un oxyde trempé à partir de 1200° et d'un oxyde refroidi lentement ne met en évidence que la seule forme rutille; les autres variétés, si elles existent, ne doivent être qu'en faible quantité.

SnO₂. Certaines des courbes de la figure 4 (relatives aux résistivités de l'oxyde d'étain préparé par attaque de l'étain par l'acide nitrique ou aux résistivités obtenues par Dœlter) présentent de fortes irrégularités qui paraissent devoir être attribuées, ainsi que nous le verrons par la suite, à la dissociation de petites quantités d'oxydes stanneux contenues dans ces produits, selon la réaction $\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$.

SnO. L'inflexion présentée par la courbe à partir de 400° (fig. 5) dans le cas des mesures effectuées en milieu neutre (azote) doit être attribuée à la dissociation de cet oxyde en oxyde stannique et étain. D'après Fraenkel et Snipischki (14) la dissociation de l'oxyde stanneux commencerait à 520° (voir aussi Maeda (17)). Les inflexions constatées dans l'oxygène, l'air ou l'hydrogène correspondent à une oxydation ou à une réduction.

2° Influence de la nature du milieu sur la conductibilité électrique des oxydes étudiés*.

a) TiO_2 , SnO_2 et CeO_2 . Ces oxydes sont, toutes choses égales par ailleurs, beaucoup plus conducteurs en milieu neutre (azote ou vide) qu'en milieu oxydant (oxygène ou air). Leur conductibilité diminue avec la pression d'oxygène, elle est en effet plus faible dans l'oxygène que dans l'air, elle atteint sa valeur la plus élevée dans le vide. Ainsi, à 800° , au chauffage, le rapport des conductibilités dans le vide et dans l'oxygène est 4,9 (TiO_2), 2,1 (SnO_2), 3,6 (CeO_2). On observe un phénomène analogue si, à température constante, on introduit successivement dans l'appareil de l'oxygène, de l'air ou de l'azote, ou encore si on y fait le vide. Les droites représentant, au chauffage, le logarithme des résistivités, en fonction de l'inverse des températures absolues ont une pente qui diffère un peu suivant l'atmosphère (fig. 3, 4 et 6). Le coefficient D croît légèrement dans l'ordre : oxygène, air, azote, vide.

Alors qu'en milieu oxydant les valeurs obtenues au refroidissement sont voisines de celles mesurées à la chauffe (phénomène sensiblement réversible [fig. 1]), on obtient dans l'azote et surtout dans le vide des conductibilités beaucoup plus considérables au refroidissement (fig. 2). Les diverses valeurs observées dans ces deux derniers cas s'écartent beaucoup de celles que l'on obtient dans l'oxygène ou dans l'air et cela d'autant plus que la température est plus basse. A 800° , le rapport des conductibilités dans le vide et dans l'oxygène est 430 (TiO_2), 35 (SnO_2), 21 (CeO_2). Les droites représentant le logarithme des résistivités, au refroidissement, en fonction de l'inverse des températures absolues ont une pente qui diffère beaucoup suivant l'atmosphère (fig. 3, 4 et 6). Le coefficient D décroît nettement dans l'ordre : oxygène, air, azote, vide.

Les différences de conductibilité en milieu neutre et oxydant, et surtout la conductibilité plus considérable présentée par les échantillons préalablement chauffés à l'abri de toute trace d'oxygène, permettent de penser que les oxydes subissent en l'absence d'oxygène une légère dissociation. Par pesée des échantillons on a pu déceler des pertes d'oxygène de l'ordre de quelque dix millièmes se produisant vers 1200° (voir ci-dessus), mais des pertes plus faibles non décelables pondéralement ou chimiquement ont probablement lieu à plus basse température. Une légère dissociation interviendrait même en milieu oxydant à partir d'une certaine température, ainsi l'oxyde de titane perd par fusion au chalumeau oxyhydrique, en flamme oxydante, 0,55 0/0 de son oxygène.

Le coefficient D de l'équation $\log \rho = C + D/T$ paraît d'autant plus petit, autrement dit la résistivité d'un échantillon varie d'autant moins vite avec la température, que le produit a perdu plus d'oxygène. Les résultats obtenus à ce sujet avec l'oxyde TiO_2 sont particulièrement nets (fig. 3), le coefficient D prend ainsi les valeurs suivantes : $9,6 \times 10^4$ (oxygène, refroidissement entre 800° et 500°) $9,1 \times 10^4$ (air, refroidissement entre 800° et 500°), $3,2 \times 10^4$ (azote, refroidissement entre 800° et 100°) $3,0 \times 10^4$ (vide, refroidissement entre 800° et 100°), $1,0 \times 10^4$ (TiO_2 fondu, azote, chauffe entre 20° et 1000°), $0,25 \times 10^4$ (TiO_2 porté dans l'hydrogène $\rightarrow Ti_2O_3$, chauffe entre 20° et 800°). Le coefficient D est d'autant plus grand que l'oxyde considéré est moins dissocié. Les résistivités mesurées dans l'oxygène se rapprocheraient le plus de celles de l'oxyde de composition stoechiométrique XO_2 .

Les conductibilités précédentes seraient dues à l'apparition, dans les oxydes plus ou moins dissociés, d'électrons de valence du métal en excès. La conductibilité ionique semble peu importante pour ces différents oxydes (voir plus loin).

Un début de réduction de ces oxydes par l'hydrogène peut être décelé vers 200° par des mesures de conductibilité électrique (diminution de la résistivité). D'après Fink et Mantell (18) la réduction de SnO_2 par l'hydrogène est nette dès 250° .

Nous avons vu plus haut que la résistivité de l'oxyde SnO_2 , préparé par attaque de l'étain par l'acide nitrique présente des anomalies, si l'attaque n'est pas complète ou si la calcination n'a pas été assez prolongée (fig. 4). Par chauffage la résistivité diminue, passe par un minimum, augmente, passe par un maximum, puis diminue à nouveau normalement. Au refroidissement, le processus inverse a lieu. Des irrégularités beaucoup plus légères ont également lieu à la chauffe, pour les diverses variétés d'oxyde d'étain (fig. 4). Les irrégularités précédentes se placent entre 300° et 700° , en atmosphère d'oxygène, ou entre 200° et 400° en atmosphère d'azote. Dans le vide on a des résultats voisins de ceux obtenus dans l'azote. Pour des températures croissantes, à partir de 20° , la résistivité est plus grande dans l'oxygène que dans l'azote jusqu'à 300° , inférieure entre 300° et 700° (9,6 fois à 400°), et enfin supérieure à partir de 700° . Les résultats de Doelter (1) donnent une courbe analogue aux précédentes (fig. 4), mais avec des conductibilités plus considérables. On peut attribuer les anomalies précédentes à la présence dans les échantillons

(*) Voir entre autre en ce qui concerne l'influence de l'atmosphère sur la conductibilité des oxydes Meyer (8), Meyer et Neldel (9), Earle (12), Baumbach et Wagner (24).

d'oxyde SnO , de petites quantités d'oxyde stanneux, provenant d'une oxydation incomplète des produits utilisés ou encore d'une légère dissociation de l'oxyde stannique aux températures élevées. Entre certaines températures on observerait la réaction $2 \text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$, qui entraînerait les perturbations mentionnées. La présence d'oxygène élèverait la température minimum nécessaire à la réaction.

b) SnO (fig. 5). La conductibilité de cet oxyde dans les divers milieux utilisés décroît dans l'ordre : oxygène, air, azote, hydrogène. Le logarithme de la résistivité varie linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue jusqu'à 300° (milieu oxydant : air, oxygène), 400° (milieu neutre : azote) ou 200° (milieu réducteur : hydrogène). Au delà de 300° la résistivité devient, en milieu oxydant, plus considérable que ne le prévoit la loi précédente (oxydation). Dans l'azote, la résistivité est à partir de 300° inférieure à celle prévue (début de la réaction $2 \text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$). Il en est de même dans l'hydrogène à partir de 200° (réduction). Pearce et Goergen, 19, donnent 183° comme température de début de réduction de l'oxyde stanneux).

3° Comparaison de la conductibilité des oxydes étudiés.

D'une manière générale on peut faire en ce qui concerne les oxydes métalliques les constatations suivantes :

a) Un oxyde est, généralement, d'autant plus résistant qu'il est plus pur. La résistance est maximum si l'oxyde n'a subi ni dissociation ni peroxydation.

b) Un oxyde est d'autant plus conducteur que la température est plus élevée. La variation de la résistivité en fonction de la température est plus rapide (coefficient D plus grand) si l'oxyde n'a subi ni dissociation, ni peroxydation.

On remarque que les oxydes se comportent ainsi d'une façon différente de celle des métaux (moins résistants à l'état pur et moins conducteurs à température élevée).

C'est en atmosphère d'oxygène que les oxydes TiO_2 , SnO , et CeO_2 présentent la plus forte résistivité, à une température donnée, et la variation de résistivité la plus rapide en fonction de la température. Ceci vient confirmer l'hypothèse émise précédemment suivant laquelle la composition de ces oxydes se rapprocherait plus de la composition stœchiométrique XO_2 en atmosphère oxydante qu'en atmosphère neutre.

Le coefficient D prend les valeurs suivantes, pour les essais effectués au refroidissement dans l'oxygène : $9,6 \cdot 10^4$ (TiO_2 , 800° à 500°) $9,1 \cdot 10^4$ (SnO , 900° à 500°), $9,1 \cdot 10^4$ (CeO_2 , 900° à 600°).

Les résistivités obtenues par Vell (2) sont supérieures aux précédentes pour TiO_2 (environ 2 fois à 900° , dans l'air), mais inférieures pour SnO , (environ 4 fois) et surtout CeO_2 (15 à 30 fois), la variation de la résistivité en fonction de la température est du même ordre pour SnO , beaucoup moins rapide pour CeO_2 , et TiO_2 (environ 20 fois plus faible dans le passage de 900° à 1200° , pour ce dernier cas). Les résultats obtenus ici pour TiO_2 sont en meilleur accord avec ceux de Meyer et Neldef (10), les résistivités trouvées par ces auteurs sont toutefois un peu inférieures et la variation de la résistivité avec la température un peu moindre.

La résistivité à la température ordinaire de SnO , ($10^4 \omega$) indiquée par Le Blanc et Sachse (6) est très inférieure à celle que l'on obtiendrait par extrapolation des résultats ci-dessus. De même, la résistivité de SnO ($10^4 \omega$) indiquée par ces auteurs est inférieure à celle obtenue ici ($2,6 \cdot 10^4 \omega$).

4° Nature de la conductibilité électrique des oxydes étudiés.

La conductibilité électrique de ces oxydes paraît être à peu près exclusivement d'ordre électronique*. Des essais d'électrolyse de ces substances n'ont donné en effet que des résultats minimes. Ceci vient confirmer les résultats obtenus à ce sujet pour TiO_2 , par Earle (12) et pour SnO , par Doelter (1).

Des mesures effectuées par divers auteurs (voir en particulier Le Blanc et Sachse, 6) ont montré que la conductibilité électrique des oxydes métalliques correspondant à la valence normal du métal est généralement très faible. Il en est par exemple ainsi, à la température ordinaire, pour les oxydes suivants : Cu_2O , MgO , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , TiO_2 , MoO_3 , WO_3 , Mn_2O_7 .

(*) Il est à remarquer qu'un grand nombre de substances solides ont une conductibilité électrolytique (cristaux à réseau ionique). Beaucoup d'halogénures et certains sulfures, en particulier, présentent une conductibilité purement électrolytique (CH_3Na , Ag_2S), vérifiant les lois de Faraday. Le transport de courant s'effectue, généralement, soit par l'ion anion (Ag^+ Br), soit par l'anion (PbCl_2) (Voir Hevesy, 26).

Dans les oxydes « normaux » précédents tous les électrons de valence des couches externes des atomes métalliques viennent compléter à 8 les 6 électrons de la couche externe des atomes d'oxygène. D'autre part, les métaux dont les électrons de valence sont répartis sur plusieurs couches externes peuvent également donner des oxydes inférieurs faiblement conducteurs, correspondants aux nombres d'électrons de valence de la couche la plus périphérique. Exemple MnO , NiO .

Par contre les oxydes ne répondant pas aux conditions précédentes présentent généralement une conductibilité beaucoup plus considérable. Si ces oxydes sont moins oxygénés que les oxydes normaux, cette conductibilité est due à la présence d'électrons de valence des atomes métalliques, non liés à l'oxygène. Si, au contraire, ils sont plus riches en oxygène que les oxydes normaux, les atomes d'oxygène supplémentaires étant liés aux électrons des couches internes des atomes métalliques, il en résulte des perturbations faisant apparaître une nouvelle conductibilité électronique. Donnons comme exemple du premier cas l'oxyde de germanium GeO beaucoup plus conducteur que l'oxyde normal GeO_2 . Comme exemple du deuxième cas l'oxyde cuivrique CuO environ 10^4 fois plus conducteur à la température ordinaire que l'oxyde de cuivre normal Cu_2O (oxyde cuivreux). De même, l'oxyde de manganèse MnO , est beaucoup plus conducteur que les oxydes Mn_2O_3 et MnO_2 .

Les rares exceptions à la règle ci-dessus ne paraissent concerner que certains oxydes de poids moléculaire élevé : Les oxydes Ti_2O_3 , PbO , Bi_2O_3 , sont en effet beaucoup plus résistants que les oxydes normaux TiO_2 , PbO_2 , Bi_2O_5 .

Les considérations précédentes s'appliquent aux oxydes étudiés ici : le titane, l'étain et le cérium, possèdent 4 électrons de valence répartis pour le titane sur 2 couches (N : 2 et M : 2), pour l'étain sur une seule couche (O : 4), pour le cérium sur 3 couches (P : 2, O : 1 et N : 1). Ainsi que le demande la théorie, les oxydes TiO_2 , SnO_2 et CeO_2 sont beaucoup plus résistants, à température égale, que leurs oxydes inférieurs respectifs Ti_2O_3 , SnO et Ce_2O_3 . En effet, pour les premiers oxydes toutes les couches d'électrons sont complètes, alors qu'il n'en est pas de même pour les trois derniers.

L'oxyde Ti_2O_3 paraît devoir être considéré comme une combinaison des oxydes TiO , et Ti_2O , (d'après Friedrich et Sittig, 4). L'oxyde céreux Ce_2O_3 est cependant relativement peu conducteur. On remarque que dans cet oxyde les trois électrons de valence des couches périphériques P (2) et O (1) du cérium sont liés à l'oxygène et que seul l'électron de valence de la couche N profonde subsiste libre.

Les oxydes précédents, blancs à la température ordinaire, jaunissent par chauffage et cela d'autant plus que la température est plus élevée. Par retour à la température ambiante ils redeviennent blancs. Cependant l'oxyde TiO , chauffé longtemps à 1200° reste superficiellement jaune. L'oxyde d'étain ne présente à chaud qu'une coloration jaune très légère.

Ces changements de coloration paraissent intimement liés aux phénomènes électroniques précédents. En effet, les oxydes présentant par chauffage des changements de coloration, analogues aux précédents* possèdent également les caractéristiques suivantes : a) conductibilité d'ordre à peu près exclusivement électronique; b) conductibilité diminuant avec la pression d'oxygène; c) dissociation, au moins légère, par chauffage, en particulier à l'abri de l'air; d) réduction par l'hydrogène en oxyde inférieur ou en métal.

Les oxydes réfractaires (alumine, glucine, magnésie, chaux), sont très stables aux températures considérées précédemment (20° - 1200°), leur chaleur de formation est plus considérable, ils sont blancs et restent blancs au chauffage**. A température égale, la résistivité de ces oxydes est beaucoup plus grande que celle de ceux à coloration variable. Leur résistivité varie plus rapidement avec la température, le coefficient D prend ainsi les valeurs suivantes (entre 1000° et 1800° , azote, d'après l'auteur, 22) $13,5 \cdot 10^4$ (glucine agglomérée) et $12,6 \cdot 10^4$ (magnésie agglomérée). Enfin leur conductibilité est généralement pratiquement indépendante du milieu. La conductibilité présentée par ces oxydes paraît, pour une part notable, d'ordre électrolytique, ainsi que Nernst (20) l'a constaté par des essais d'électrolyse, l'auteur a de même observé des effets de polarisation lors de mesures de conductibilités effectuées en courant continu. Cependant à des températures plus élevées (à partir de 1500° - 2000°) la conductibilité des oxydes réfractaires devient beaucoup plus considérable dans l'hydrogène que dans l'azote et surtout que dans le vide (Podszus, 21) (légère réduction ou dissociation). Les oxydes réfractaires se comporteraient donc à températures élevées comme les oxydes à coloration variable ci-

(*) La coloration paraît évoluer de la façon générale suivante en fonction de la température : blanc, jaune, orangé, rouge, brun. A la température ordinaire chaque oxyde de cette catégorie possède une des teintes précédentes, par chauffage la teinte évolue de gauche à droite dans l'échelle ci-dessus, on obtient une évolution en sens inverse (tendant généralement vers le blanc) par refroidissement aux basses températures.

(**) On peut remarquer, comme règle pratique, que les oxydes blancs restent blancs au chauffage sont les oxydes les plus résistants. Les divers oxydes colorés sont en général beaucoup plus conducteurs.

dessus, on peut supposer en particulier que leur conductibilité devient à peu près exclusivement électronique*.

Dans le tableau suivant sont portés, à titre comparatif, la chaleur de formation, la variation de coloration en fonction de la température et la résistivité d'un certain nombre d'oxydes dont la conductibilité en milieu oxydant est inférieure ou égale à celle en milieu neutre. Certaines valeurs de résistivité ne sont probablement que très approximatives, certains de ces oxydes subissant très facilement un commencement de dissociation, mais donnent une idée de la valeur du phénomène.

TABLEAU V.

Oxyde	Poids moléculaire	Chaleur de formation		Changement de coloration par chauffage, depuis la température ordinaire	Résistivité en ohms - cm dans l'air (t°C)	Référence (résistivité)
		cal/mole-cale g d'oxyde	cal/atome g d'oxygène			
GIO	25,02	183.000	188.000	blanc → blanc	8.10^7 (1000°)	l'auteur (23)
MgO	44,32	141.000	141.000	blanc → blanc	2.10^7 (1000°)	—
CaO	56,08	152.000	152.000	blanc → blanc	10^8 (1000°)	—
Al ₂ O ₃	101,94	83.000	131.000	blanc → blanc	10^8 (1000°)	—
SnO ₂	169,70	138.000	69.000	blanc → blanc	$4,0.10^7$ (500°)	—
				jaune très pâle		
CeO ₂	172,13	284.000	117.000	blanc → une	$3,8.10^8$ (500°)	—
TiO ₂	79,90	219.900	109.000	blanc → une	$1,8.10^8$ (500°)	—
ZnO	81,83	83.000	83.000	blanc → jaune	10^7 à 10^8 (20°)	Guillery (7)
MoO ₃	160,00	174.000	68.000	blanc-jaunâtre →	$1,8.10^8$ (20°)	Friedrich (5)
				jaune		
WO ₃	232,00	191.000	64.000	jaune →	$7,8.10^8$ (30°)	—
				rouge-orangé		Baumbach et Wagner (24)
CdO	128,41	04.000	04.000	jaune-orangé →	$6,8.10^8$ (500°)	Arseneva et Kurchatov (25)
				rouge		
V ₂ O ₅	181,99	437.000	87.000	jaune-orangé →	6.10^8 à 5.10^8 (20°)	Kurchatov (25)
				rouge		
Bi ₂ O ₃	488,00			rouge foncé →	$1,2.10^8$ (20°)	Friedrich (5)
				(se décompose)		

Tous ces oxydes se comporteraient donc au point de vue conductibilité électrique d'une façon analogue, il n'y aurait qu'un décalage dans l'échelle des températures. Inversement on peut penser qu'à température suffisamment basse et sous très forte pression d'oxygène, les oxydes précédents à coloration variable, ne présentent plus aucune association, leur conductibilité deviendrait alors beaucoup plus faible et serait en partie d'ordre électrolytique**.

(1) C. DOXTER, *Z. anorg. Chem.*, 1910, 67, 387. — (2) S. VEIL, Thèse, Paris, 1920. — (3) E. FRIEDRICH et L. SITTIO, *Z. anorg. Chem.*, 1925, 148, 293. — (4) E. FRIEDRICH et L. SITTIO, *Z. anorg. Chem.*, 1925, 145, 127. — (5) E. FRIEDRICH, *Z. Physik.*, 1927, 21, 813. — (6) M. LE BLANC et H. SACHSE, *Physik Z.*, 1931, 82, 887. — (7) P. GUILLERY, *Ann. Physik.*, 1932, 14, 216. — (8) W. MEISSNER, H. FRANZ et H. WESTERHOFF, *Ann. Physik.*, 1933, 17, 593. — (9) W. MEYER, *Z. tech. Physik.*, 1935, 16, 355. — (10) W. MEYER et H. NELD, *Z. tech. Physik.*, 1937, 18, 588. — (11) THUMANER, *Electronics*, 1939, 12, 33. — (12) M. D. EARLE, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1940, 18, 1; *Phys. Rev.*, 1941, 59, 942. — (13) M. BILLY, *Ann. Chim. Phys.*, 1921, 16, 5. — (14) W. FRANKEL et SNIPISCHKI, *Z. anorg. Chem.*, 1922, 128, 235. — (15) O. RUFF, *Z. anorg. Chem.*, 1913, 82, 373. — (16) FEISER, *Metal. u. Erz.*, 1929, 26, 269. — (17) MAEDA, *Bull. Jap. Inst. Chem. Res.*, 1923, 2, 350. — (18) C. G. FINK et C. L. MANTELL, *Trans. Am. Electr. Soc.*, 1927, 61, 429. — (19) PEARCE et GOERGEN, *J. Phys. Chem.*, 1927, 62, 1423. — (20) NERNST, Thèse; *Z. Elektrochem.*, 1899, 6, 41. — (21) E. PODSZUS, *Z. Elektrochemie*, 1933, 69, 75. — (22) M. FOEX, *C. R. Acad. Sci.*, 1942, 214, 665. — (23) M. FOEX, *C. R. Acad. Sci.*, 1942, 216, 534. — (24) H. H. BAUMBACH et C. WAGNER, *Z. Physik. Chem.*, 1983, 22, 199. — (25) A. N. ARSENEVA et B. V. KURCHATOV, *J. Expt. theorel. phys. U. R. S. S.*, 1934, 4, 576. — (26) Von HEVESY, *Z. Physik. Chem.*, 1922, 161, 337.

(*) De même, les oxydes plus conducteurs en milieu oxydant qu'en milieu neutre, ou même qu'en milieu réducteur, semblent généralement devenir, à partir d'une certaine température, plus conducteurs en milieu neutre qu'en milieu oxydant. La thorine présenterait en particulier ce phénomène (publication de l'auteur, 23). La petite quantité d'oxydes supérieurs que contiendraient ces oxydes disparaîtrait par chauffage, il apparaîtrait même à partir d'une certaine température une dissociation comme dans les oxydes étudiés ici.

(**) Les considérations précédentes sur les oxydes peuvent s'étendre à divers sels métalliques. Certains d'entre eux présentent également des changements de coloration avec la température. Il en est ainsi pour beaucoup de sulfures, en particulier pour la plupart de ceux qui correspondent aux oxydes précédents, leur conductibilité, d'ordre probablement électronique, serait minimum dans la vapeur de soufre. Par contre les sels ne donnant pas les phénomènes de coloration ci-dessus auraient généralement une conductibilité d'ordre électrolytique (nombreux chlorures).

(Laboratoire des Hautes Températures et des Terres Rares
de l'Institut de Chimie de Paris.)

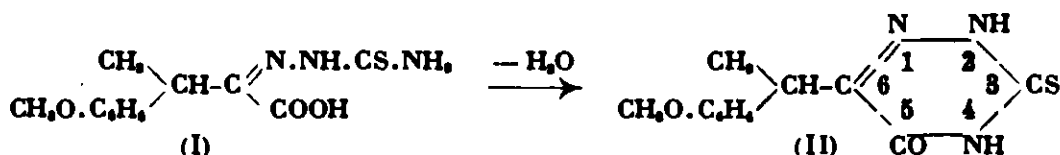
N° 3. — Sur quelques dérivés de l'acide oxo-1 anisyl-2 *n*-butyrique ou acide (*p*-méthoxyphényl) méthylpyruvique (deuxième mémoire, (1), par M. Eugène CATTELAÏN (1-6-43).

L'auteur a préparé la thiosemicarbazone de l'acide oxo-1 anisyl-2 *n*-butyrique, nouvel acide α -cétonique β -substitué (2), puis la thiocéto-3 céto-5 α -triazine correspondante. Divers autres composés ont été ensuite obtenus (3) par alcoylation, hydrolyse, hydrogénation, déshydrogénation et décarboxylation, oxydation.

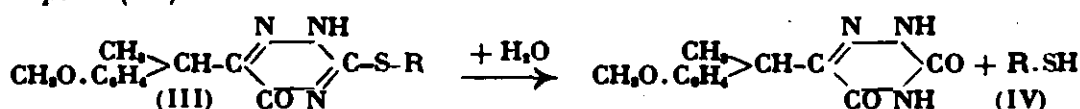
L'acide oxo-1 anisyl-2 *n*-butyrique ou acide (*p*-méthoxyphényl)méthylpyruvique



nouvel acide α -cétonique β -substitué dont nous avons décrit (2) le mode de préparation et les principales propriétés, se combine avec la thiosemicarbazide en fournissant la thiosemicarbazone correspondante (I). Celle-ci se cyclise aisément en milieu alcalin, soit à chaud, soit beaucoup plus lentement à froid, en donnant la thiocéto-3 céto-5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 (II) :

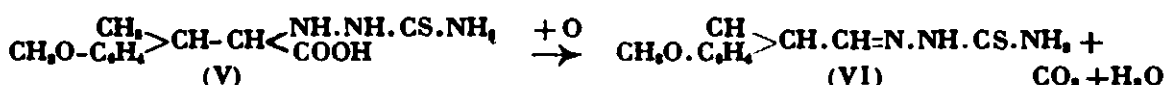


dont on a préparé, par alcoylation directe, divers dérivés 3-substitués. Ceux-ci fournissent, par hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique en milieu hydroalcoolique, la diozo-3.6 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 et un alcoyl-mercaptan (IV) :



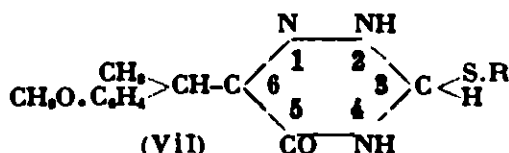
ce qui fixe la position du groupe alcoyle, les dérivés thioliques étant seuls hydrolysés (4). Ces dérivés monoalcoylés possèdent un caractère nettement acide, ce qui permet de les titrer par acidimétrie.

L'hydrogénation de la thiosemicarbazone de l'acide oxo-1 anisyl-2 *n*-butyrique au moyen de l'amalgame de sodium à 3 0/0 conduit à l'acide thiosemicarbazido-1 anisyl-2 *n*-butyrique (V). Ce dernier, traité par l'iode en milieu alcalin, fournit, par décarboxylation et déshydrogénation, l'une des deux thiosemicarbazones de l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique (VI) :



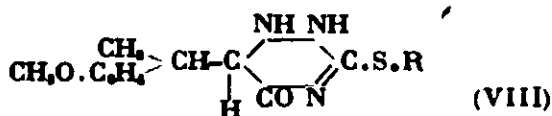
En effet, le produit obtenu par action de la thiosemicarbazide sur l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique peut être dédoublé en deux isomères, l'un soluble dans le benzène et fondant à 110°, identique au produit provenant de la décarboxylation et de la déshydrogénation de l'acide thiosemicarbazido-1 anisyl-2 *n*-butyrique, l'autre insoluble dans le même solvant et fondant à 181°. L'action de la thiosemicarbazide sur l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique se montre donc comparable à celle de la semicarbazide sur le même aldéhyde, réaction étudiée par Balbiano et Paolini (5), d'une part, Béhal et Tiffeneau (6), d'autre part, qui séparèrent, suivant la même technique et avec le même solvant, deux isomères.

L'hydrogénation à l'aide de l'amalgame de sodium à 3 0/0 de la thiocéto-3 céto-5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 s'effectue sans ouverture du cycle par fixation de deux atomes d'hydrogène en 3 et 4; il y a formation du dérivé 3-alcoylé de l'(α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 dihydro-3.4 thiocéto-3 céto-6 triazine-1.2.4 (VII) :



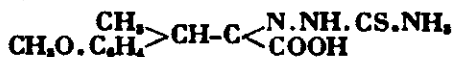
Ce composé n'est plus acide. Le composé initial est régénéré par oxydation au moyen de l'iode en milieu alcalin.

En outre, l'hydrolyse chlorhydrique conduit à l' α -méthyl-*p*-méthoxyphényl]-6 dioxo-3,5-triazine-1,2,4 (IV), avec libération d'alcoylmercaptan et dégagement d'hydrogène, ce qui justifie la formule (VII) plutôt que la formule (VIII) :



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Thiosemicarbazone de l'acide oxo-1-anisyl-2 *n*-butyrique.



$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$

PM : 281

Préparation. — 0,621 d'amide oxo-1-anisyl-2 *n*-butyrique (3 millièmes de molécule) sont chauffés au bain-marie bouillant pendant 1 h. 30 avec 20 cm³ de soude 0,10 *n* et 50 cm³ d'eau distillée.

La solution, filtrée après refroidissement, est additionnée d'un excès de thiosemicarbazide en solution acétique (thiosemicarbazide : 0,500 g; eau distillée : 20 cm³; acide acétique : *x* gouttes). La liqueur, légèrement alcaline, est laissée en repos pendant 36 heures, puis la thiosemicarbazone précipitée par addition d'acide chlorhydrique dilué.

Le précipité blanc obtenu est lavé à l'eau distillée, puis dissous à l'aide d'une solution diluée de soude. La solution est filtrée pour éliminer diverses impuretés insolubles et le filtrat additionné d'acide chlorhydrique dilué.

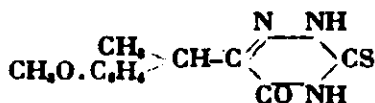
La thiosemicarbazone est recueillie dans un entonnoir de Buchner, lavée à l'eau distillée, puis purifiée par cristallisation dans l'alcool à 60° à chaud.

La combinaison de la thiosemicarbazide avec l'acide oxo-1 anisyl-2 *n*-butyrique s'effectue indifféremment en milieu acétique ou alcalin, la thiosemicarbazone formée précipitant, dans les deux cas, par addition d'acide chlorhydrique dilué.

Propriétés. — Cristaux fondant à 190°,5, insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans les solvants organiques.

Poids moléculaire (par acidimétrie) : Calculé 281 Trouvé 280

Thiacéto-3 céto-5(α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1,2,4.



$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$

PM : 263

Préparation. — 0,843 de thiosemicarbazone de l'acide oxo-1-anisyl-2 *n*-butyrique (3 millièmes de molécule) sont additionnés de 25 cm³ d'eau distillée, puis de soude 0,10 *n* jusqu'à virage de la phénolphthaléine. On ajoute un excès de liqueur alcaline (3 cm³) et l'on chauffe au bain-marie bouillant pendant 2 h. 30.

Après refroidissement l'(α -méthyl-*p*-méthoxy-benzyl)-6 thiocéto-3 céto-5 triazine-1,2,4 est précipitée par addition d'acide acétique à 25 0/0.

Le précipité est essoré, lavé à l'eau distillée, puis redissous dans la soude diluée. Après filtration pour éliminer diverses impuretés insolubles, on effectue une nouvelle précipitation par addition d'acide acétique à 10 0/0.

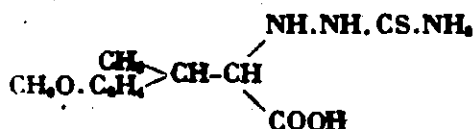
Le précipité blanc jaunâtre obtenu est lavé à l'eau distillée, séché à l'étuve à 50°, puis purifié par cristallisation dans l'alcool à 60°.

Analyse :

Trouvé	C 54,61	H 5,99	N 15,82	S 12,07
Calculé	C 54,75	H 4,90	N 15,96	S 12,16 (pour $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$).

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 165°,5, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone. Il se comporte comme monoacide à l'égard de la phénolphthaléine et, contrairement à la dioxo-3,5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1,2,4, se prête à une détermination exacte du poids moléculaire par acidimétrie.

Poids moléculaire (par acidimétrie) : Calculé 263 Trouvé 264.

Acide thiosemicarbazido-1 anisyl-2 n-butyrique. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$

PM : 268

Préparation. — 0 g, 500 de thiosemicarbazone de l'acide oxo-1 anisyl-2 n-butyrique sont délayés dans 50 cm³ d'eau distillée. On ajoute peu à peu 35 g d'amalgame de sodium à 30/0. Quand la décomposition de l'amalgame est complète, on filtre la solution après décantation et on précipite l'acide thiosemicarbazido-1 anisyl-2 n-butyrique par addition d'acide chlorhydrique dilué.

Le précipité essoré et lavé à l'eau distillée est purifié par dissolution à chaud dans l'alcool à 70°.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 166°₅, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 70° à chaud.

L'acide thiosemicarbazido-1 anisyl-2 n-butyrique possède des propriétés réductrices; il réduit le réactif de Nessler, la liqueur de Fehling et la solution d'azotate d'argent ammoniacale.

Poids moléculaire (par acidimétrie) : Calculé 266 Trouvé 266

Thiosemicarbazone de l'aldéhyde p-méthoxyhydratropique. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}_3\text{S}$

PM : 287

Préparation. — 1° *Par voie directe* : Action de la thiosemicarbazide sur l'aldéhyde p-méthoxyhydratropique.

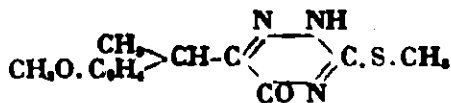
On fait dissoudre à chaud 1 g de thiosemicarbazide dans une quantité suffisante d'alcool à 90°; on ajoute 1 g d'aldéhyde p-méthoxyhydratropique et on laisse au repos pendant 24 heures. Le précipité, qui se forme lentement, mélange de deux thiosemicarbazones isomères, est essoré, lavé à l'eau distillée et séché; il fond vers 134°. On l'épuise à plusieurs reprises par du benzène bouillant jusqu'à ce qu'il n'abandonne plus rien à ce dissolvant.

Le précipité cristallin qui se sépare par refroidissement de la solution benzénique fond à 110°. Le résidu insoluble dans le benzène fond à 181°.

2° *Par voie indirecte* : Oxydation par l'iode en milieu alcalin de l'acide thiosemicarbazido-1 anisyl-2 n-butyrique.

On fait dissoudre environ 1 g d'acide thiosemicarbazido-1 anisyl-2 n-butyrique dans 10 cm³ d'une solution de carbonate de sodium sec à 100/0, puis on ajoute peu à peu une solution aqueuse d'iode à 10/0 (iode : 10 g, iodure de potassium 20 g; eau distillée... q. s. pour 1000 cm³) en attendant, avant de faire une nouvelle addition, que la décoloration soit complète. On poursuit l'adjonction d'iode jusqu'à ce que la liqueur reste colorée en jaune. On recueille le précipité dans un entonnoir de Buchner, on lave à l'éther pour enlever l'excès d'iode et l'on effectue la purification par cristallisation dans l'alcool à 95° bouillant. Dessiccation à l'étuve à 50°.

Propriétés. — Cristaux incolores, fondant à 112°-113°, insolubles dans l'eau froide et dans l'éther, peu solubles dans l'alcool à 95° à froid, solubles dans le même solvant à l'ébullition.

Dérivé monométhylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 (α-méthyl p-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_4\text{S}$

PM : 277

Préparation. — Dans un tube à essai on introduit 2,63 g (un centième de molécule) de thiocéto-3 céto-5 (α-méthyl p-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 et 5 cm³ d'alcool méthylique à 98°-99°. La solution est neutralisée par addition de lessive de soude à 330/0 jusqu'à virage de la phénolphthaléine, puis additionnée d'un léger excès, soit 0,500 cm³, d'iodure de méthyle. Le tube est scellé, puis chauffé pendant 2 h. 30 au bain-marie bouillant.

Après refroidissement, on filtre pour séparer diverses impuretés, et on évapore le filtrat au bain-marie. Le résidu est repris par de l'eau légèrement alcaline et la

solution obtenue additionnée d'acide acétique à 10 0/0 : le dérivé monométhylé précipite; il est purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique bouillant.

Propriétés. — Cristaux incolores, fondant à 216°, 5, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à 95° à froid et dans l'éther.

Poids moléculaire (par acidimétrie): Calculé 277 Trouvé 276

Hydrolyse. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on introduit 1 g de dérivé monométhylé-3 que l'on fait dissoudre dans 50 cm³ d'alcool à 95°; on ajoute 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (*d*: 1,19) et on porte le liquide à l'ébullition que l'on maintient pendant une heure; il se dégage une odeur très nette de mercaptan. Après refroidissement, on ajoute 20 cm³ d'eau distillée. Le précipité cristallin est essoré, lavé à l'alcool à 60° et séché à l'étuve à 50°.

Le composé obtenu, qui ne contient plus de soufre, est constitué par de la dioxo-3.5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 que l'on a identifiée par l'épreuve du point de fusion du mélange. Le méthylmercaptan a été caractérisé:

1° Au moyen de la réaction de Busch et Holzmänn (7): coloration jaune citron du papier humecté avec une solution d'acétate neutre de plomb;

2° Par formation de méthylmercaptide de mercure CH₃-S-Hg-S-CH₃: micro-cristaux prismatiques (Klason) (8).

Hydrogénation. — 0,500 g de dérivé monométhylé-3 sont délayés dans 20 cm³ d'eau distillée. On ajoute 10 g d'amalgame de sodium à 3 0/0 et l'on chauffe au bain-marie vers 50° jusqu'à décomposition complète de l'amalgame. Le liquide est décanté, puis filtré. Le filtrat est additionné d'un léger excès d'acide chlorhydrique ou acétique dilué.

Le précipité est recueilli dans un entonnoir de Buchner, lavé avec une petite quantité d'eau distillée, séché à 50°, puis purifié par cristallisation à chaud dans l'alcool à 95°.

Composé cristallisé, fondant à 174°, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool à 95°, peu soluble à froid.

Par hydrolyse chlorhydrique, en opérant dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, on obtient la dioxo-3.5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 avec libération de méthylmercaptan et dégagement d'hydrogène, que l'on peut caractériser en l'enflammant, après l'avoir recueilli dans une éprouvette.

Sous l'action de l'iode en milieu alcalin, il y a régénération du dérivé monométhylé-3 de la thiocto-3 ceto-5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4, comme le montre l'expérience suivante:

On prend 0,500 g de dérivé monométhylé-3 de la thiocto-3 dihydro-3.4 ceto-5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 que l'on fait dissoudre par addition de soude diluée jusqu'à virage de la phénolphthaleïne; on ajoute alors successivement 20 cm³ de solution de carbonate de sodium sec à 2 0/0 et 30 cm³ de solution d'iode N/10.

Après un contact de 15 minutes, on décolore par addition de quelques gouttes de solution de bisulfite de sodium et l'on ajoute un excès d'acide chlorhydrique dilué.

Le précipité est recueilli dans un entonnoir de Buchner et lavé à l'eau distillée. Purification par cristallisation à chaud dans l'alcool à 95°.

Le composé obtenu fond à 216° (épreuve du point de fusion du mélange).

*Dérivé monoéthylé-3 de la thiocto-3 ceto-5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4.*



C₁₇H₁₇O₄N₃S

PM: 291

Préparation. — Même technique que pour la préparation du dérivé monoéthylé-3.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 126°, insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool à 60°.

Poids moléculaire (par acidimétrie): Trouvé 290 Calculé 291

Hydrolyse. — L'hydrolyse chlorhydrique en milieu hydroalcoolique, réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, conduit à la formation de dioxo-3.5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 et libération d'éthylmercaptan que l'on caractérise:

1° Par son point d'ébullition (37° sous 760 mm);

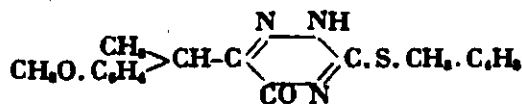
2° Par sa transformation en éthylmercaptide de bismuth (CH₃-CH₂-S)₂Bi: signifiés jaunes (Klason) (9);

3° Au moyen de la réaction de Rathke (10) : coloration bleue avec une solution alcoolique diluée de perchlorure de fer.

Hydrogénation. — Elle est effectuée au moyen de l'amalgame de sodium à 3 0/0 suivant la technique utilisée pour l'hydrogénation du dérivé monométhylé-3.

Le dérivé dihydrogéné-3.4 est obtenu sous forme de gouttelettes huileuses qui cristallisent lentement après plusieurs jours.

Dérivé monobenzylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4.



$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$

PM : 353

Préparation. — 2,600 g (un centième de molécule) de thiocéto-3 céto-5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-triazine-1.2.4 sont dissous à chaud dans 20 cm³ d'alcool à 95°; la solution est neutralisée par addition de lessive de soude à 33 0/0 jusqu'à virage de la phénolphthaléine, puis additionnée de 1 cm³ de chlorure de benzyle, soit un léger excès.

L'alcoylation commence à s'effectuer dès la température ordinaire, ce que l'on constate par la décoloration de la liqueur. On chauffe pendant trois heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant : prise en masse par refroidissement. On ajoute 5 cm³ de solution de carbonate de sodium sec à 5 0/0 et on chauffe légèrement pour faciliter la dissolution du dérivé monobenzylé partiellement enrobé de dérivé dibenzylé. On filtre et on effectue un deuxième traitement au carbonate de sodium.

Finalement on obtient un filtrat renfermant tout le dérivé monobenzylé que l'on précipite par addition d'un léger excès d'acide acétique à 50 0/0.

Après essorage, le dérivé monobenzylé est dissous dans l'alcool à 70°; il précipite à l'état cristallin et très pur par refroidissement.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 165°,5, insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool à 60°.

Hydrolyse. — L'hydrolyse chlorhydrique en milieu hydro-alcoolique et à chaud conduit à la formation de dioxo-3.5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 et libération de benzylmercaptan que l'on identifie, après déshydratation et rectification, par son point d'ébullition (194°-195° sous 760 mm).

Hydrogénation. — Elle est effectuée au moyen de l'amalgame de sodium à 3 0/0, suivant la technique utilisée pour l'hydrogénation du dérivé monométhylé-3. Le dérivé dihydrogéné-3.4 est obtenu sous forme huileuse; on le purifie par dissolution dans l'alcool à 95° bouillant; il cristallise après plusieurs jours (P. F. : 135°).

(1) E. CATTELAINE, *Bull. Soc. chim.*, 1942-[5], 9, 907. — (2) E. CATTELAINE, *Comptes rendus*, 1938, 207, 998 et *Bull. Soc. chim.*, 1942-[5], 9, 907. — (3) E. CATTELAINE, *Comptes rendus*, 1941, 212, 551. — (4) E. CATTELAINE, *Comptes rendus*, 1939, 208, 1912. — (5) L. BALEIANO et V. PAOLINI, *Gaz. chim. ital.*, 1906, 26, 291. — (6) A. BÉHAL et M. TIFFE-NEAU, *Bull. Soc. chim.*, 1908-[4], 3, 319. — (7) M. BUSCH et H. HOLZMANN, *Ber.*, 1901, 24, 341. — (8) P. KLASON, *Ber.*, 1887, 20, 3410. — (9) P. KLASON, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1877 [2], 15, 205. — (10) B. RATHKE, *Lieb. Ann.*, 1872, 161, 148.

(Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire de Chimie analytique.)

N° 4. — Sur l'hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle. Réponse à un mémoire de M. Paty; par MM. FLUCHAIRE et CHAMBRET. (25.5.1943)

Les auteurs confirment que l'hydrogénation du cyanure de benzyle en présence de nickel Raney à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique, donne un mélange de bases primaire et secondaire et non la base primaire seule.

Dans un mémoire paru au *Bulletin de la Société Chimique de France* (*Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 189), nous avons publié quelques-uns de nos travaux sur l'hydrogénation du cyanure de benzyle en présence de nickel Raney à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique.

Les résultats que nous avons obtenus ne concordent pas avec les indications antérieures assez succinctes de M. PATY (*Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1276 et 1940, 7, 55; thèse Paris, 1940, p. 63) : au lieu d'obtenir quantitativement la base primaire, nous n'avons pas dépassé un rendement de 65 0/0 de la quantité théorique et nous avons isolé 25 à 35 0/0 de base secondaire.

En réponse à notre mémoire, M. Paty vient d'affirmer (*Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 745) que le désaccord n'est qu'apparent et que le rendement en amine primaire

est supérieur à 96 0/0 pourvu que l'on isole celle-ci sous forme de chlorhydrate, et non par distillation.

Selon M. Paty, la méthode d'isolement par distillation telle que nous la pratiquons comporte deux causes d'erreurs systématiques dues à ce que :

- 1° Les amines sont entraînables à la vapeur d'eau ;
- 2° La β -phényléthylamine se décompose sous l'action d'une élévation de température.

Nous allons étudier successivement ces deux points, et montrer que les objections de M. Paty ne sont aucunement fondées.

1° « ...les amines sont très facilement entraînables à la vapeur d'eau;... il est donc contre-indiqué de distiller l'alcool des solutions d'amines, ce qui a pour effet de provoquer une perte appréciable en amine, tant primaire que secondaire. »

L'importance de l'entraînement à l'alcool peut être mesurée de la façon suivante : on prépare à partir de bases pures une solution alcoolique analogue à celle que l'on obtiendrait après hydrogénation du cyanure de benzyle, mais exempté d'ammoniac, soit, pour 200 g environ d'alcool, 7 g de β -phényléthylamine et 4 g de di- β -phényléthylamine. On distille l'alcool au bain-marie, puis à feu nu suivant une technique identique à celle indiquée dans notre mémoire précédent et que nous décrirons à nouveau dans la Partie Expérimentale du présent mémoire.

La neutralisation du distillat demande 4,0 cm³ de ClH N/2 correspondant à 0,002 mol. de base, soit 3 0/0 des bases mises en œuvre (0,07 mol.). La différence de rendement entre nos hydrogénations et celles de M. Paty dépassant 30 0/0, l'entraînement par l'alcool ne peut être mis en cause.

Il est vrai que lorsque nous titrons les amines entraînées par l'alcool lors de la concentration du produit d'une hydrogénation de cyanure de benzyle, nous trouvons 0,020 mol. de bases, soit 10 fois plus que dans l'essai ci-dessus. Mais il est facile d'en isoler les chlorhydrates et d'y caractériser l'ammoniac comme constituant essentiel, ce que nous avons déjà indiqué.

2° M. Paty fait état de « la fragilité de la molécule de β -phényléthylamine sous l'action d'une élévation de température :... celle-ci a pour effet de provoquer l'élimination d'une molécule d'ammoniac entre deux molécules de l'amine primaire et la formation de l'amine secondaire voir même de l'amine tertiaire..., cette action de la chaleur est très nette quelle que soit la pression sous laquelle on effectue la distillation; ... l'abaissement de la pression vient ajouter son effet à celui de l'élévation de température pour accroître la formation d'amines secondaire et tertiaire. *Il ne faut donc pas distiller sous pression réduite une amine primaire extra-nucléaire* ».

Nous affirmons que, contrairement à ce que dit M. Paty, la β -phényléthylamine est assez stable pour supporter sans décomposition la distillation sous pression réduite comme à la pression atmosphérique.

A titre d'exemple, ainsi que nous le décrivons dans la Partie Expérimentale, nous avons distillé sous vide le mélange de bases pures ayant servi précédemment à la mesure de l'entraînement par l'alcool. Nous avons isolé 94 0/0 de la base primaire et 97 0/0 de la base secondaire. La perte totale de β -phényléthylamine atteint donc 6 0/0, entraînement compris, et cette perte n'est pas accompagnée de formation de base secondaire. En raison de la faible quantité de bases mises en œuvre et de la simplicité du mode opératoire, on peut considérer les résultats comme satisfaisants.

Signalons en passant que, contrairement à ce que prétend M. Paty, le traité de Beilstein indique les points d'ébullition sous pression réduite d'un grand nombre d'amines primaires extra-nucléaires, depuis la benzylamine ($E_{b,1} = 90^\circ$) jusqu'à la π -phényl- π -heptylamine ($E_{b,1} = 159^\circ$ - 160°) et, dans la littérature plus récente, sans avoir fait de recherche systématique, nous avons trouvé mention d'un point d'ébullition de la β -phényléthylamine elle-même sous pression réduite, soit 92° sous 12 mm (brevet allemand 501.607 de l'I. G. Farbenindustrie).

En dehors de la méthode de séparation des bases par distillation, nous avons étudié aussi la séparation des chlorhydrates de β -phényléthylamine, de di- β -phényléthylamine et d'ammoniaque. Cette séparation est grandement facilitée par la faible solubilité à 20° du chlorhydrate de la base secondaire dans l'eau (0,9 0/0) et surtout dans l'acide chlorhydrique à 1 0/0 (0,17 0/0). Nous nous sommes arrêtés à la méthode de séparation décrite dans la Partie Expérimentale.

Nous avons calculé le rendement de nos hydrogénations selon le poids des chlorhydrates isolés. Les résultats sont toujours voisins de ceux donnés par distillation. Par exemple, quand les rendements en bases séparées par distillation sont de 51 0/0 de la théorie en base primaire et de 37 0/0 en base secondaire, les rendements en chlorhydrates isolés sont respectivement de 57 et 37 0/0.

La vitesse d'hydrogénation a peu d'influence sur le rendement. Le mode de préparation du catalyseur peut en avoir beaucoup si le lavage à l'eau est insuffisant et n'élimine pas toute la soude.

Dans la Partie Expérimentale, nous décrivons la séparation des bases par

distillation ou par les chlorhydrates, ainsi que l'hydrogénation du cyanure de benzyle en milieu neutre ou alcalin.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — MÉTHODES EMPLOYÉES POUR LA SÉPARATION DES PRODUITS DE L'HYDROGÉNATION.

A. — Isolement des amines par distillation.

Contrôle de l'entraînement par l'alcool. Dans un ballon à distiller de 300 cm³ on prépare un mélange de 7 g de β -phényléthylamine pure, 4 g de di- β -phényléthylamine pure (P. S. 30°,4) et 198 g d'alcool à 95°.

On distille au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. Le distillat est recueilli. On transvase le résidu dans un ballon de 25 cm³ avec colonne Vigreux; on rince le premier ballon avec un peu de l'alcool distillé.

Charge du petit ballon : 22,8 g.

Alcool recueilli restant : 184 g, dont la neutralisation jusqu'au virage du méthylorange nécessite 3,2 cm³ d'acide HCl N/2.

On chauffe le petit ballon à feu nu pour distiller l'alcool à la pression atmosphérique.

Poids recueilli : 11,6 g. Acide chlorhydrique N/2 nécessaire pour sa neutralisation : 0,8 cm³.

Acide total : 3,2 + 0,8 = 4,0 cm³, soit 0,002 mol.

Distillation des bases. — On distille les amines sous 10 mm de Hg :

On recueille de 76° à 80°	6,6 g. Palier à 78°.
— 167° à 180°	3,9 g. Point de solidification 28°,6.
Il reste dans le ballon	0,2 g.
β -phényléthylamine retrouvée	$\frac{6,6 \times 100}{7} = 94,0\%$.
Di- β -phényléthylamine retrouvée	$\frac{3,9 \times 100}{4} = 97,5\%$.

B. — Isolement des amines à l'état de chlorhydrate.

On prépare 90 cm³ d'une solution aqueuse de chlorhydrates contenant exactement 6 g de β -phényléthylamine pure, 4 g de base secondaire pure et 0,47 g d'ammoniac. Cette solution rendue nettement acide au méthylorange laisse déposer un précipité de chlorhydrate de base secondaire que l'on filtre sur un entonnoir de Schott (porosité n° 3) et lave 2 fois avec 10 cm³ d'eau.

Le filtrat est concentré sous pression réduite (50 mm Hg) jusqu'à 50 g environ. Après refroidissement à 20°, on filtre un léger précipité qu'on lave avec 1 cm³ d'eau.

Poids de ces deux précipités après séchage à 50° à poids constant : 4,477 g et 0,157 g. Poids total : 4,634 g.

Le filtrat est évaporé à sec sous pression réduite (8 mm Hg) et repris avec 50 cm³ d'alcool absolu bouillant. Après refroidissement on filtre sur Schott pour séparer le chlorure d'ammonium insoluble. Le précipité est lavé avec 10 cm³ d'alcool absolu, puis 2 fois avec 4 cm³.

Poids après séchage à 50° : 1,080 g.

Le filtrat est évaporé à sec sous léger vide d'abord, puis sous 8 mm, sans dépasser 50°.

Poids du résidu : 7,850 g.

Le chlore est dosé volumétriquement par la méthode de Volhard dans chaque chlorhydrate.

	Poids trouvé	Calculé	Cl trouvé	Calculé
Chlorhydrate de base primaire	7,850 g	7,80	23,4	22,5
— — — secondaire	4,634 g	4,65	13,15	13,6
— — — d'ammoniaque	1,080 g	1,48	62,3	66,3

11. — INFLUENCE DE L'ALCALINITÉ SUR LE RENDEMENT EN AMINE PRIMAIRE.

A. — Hydrogénation du cyanure de benzyle en présence de nickel Raney exempt d'hydroxyde de sodium ou d'aluminate de sodium.

Préparation du catalyseur. — On introduit par portions 39 g d'alliage nickel-aluminium à 30,5 0/0 Ni dans 400 cm³ de lessive de soude à 36° Bé; on laisse le tout pendant une demi-heure au bain-marie, puis décante la couche sodique et lave 20 fois par décantation, avec 300 à 400 cm³ d'eau distillée chaque fois. Les dernières eaux de lavage sont neutres à la phénolphthaléine.

On lave ensuite à 4 reprises avec 50 cm³ d'alcool chaque fois jusqu'à ce que la densité du décantat soit la même que celle de l'alcool utilisé. Le dernier alcool est laissé sur le catalyseur. Ce dernier contient 11,7 g de nickel.

Hydrogénation. — On effectue l'hydrogénation dans un réfrigérant à 5 boules en verre pyrex placé sur une machine à secousses qui l'agite perpendiculairement à son axe à raison de 300 cycles à la minute. La température est maintenue constante par un courant d'eau passant dans le tube intérieur du réfrigérant.

Dans l'enveloppe du réfrigérant, de 500 cm³ de capacité, on charge 11,7 g de cyanure de benzyle (1/10 mol.) et le nickel baigné d'alcool préparé ci-dessus; on complète à 105 g la quantité d'alcool. On relie l'appareil à un gazomètre et on agite aussi longtemps que l'hydrogène est absorbé.

On vide ensuite le réfrigérant sur filtre à plis. On rince 3 fois l'appareil et le nickel sur filtre avec 50 cm³ d'alcool chaque fois.

1° Séparation des bases par distillation. — L'opération que nous citons correspond à celle qui est déjà décrite dans notre premier mémoire.

On distille au bain-marie l'alcool des solutions filtrées. Le distillat contient, d'après titrage, 0,020 mol. de base, caractérisée comme étant de l'ammoniac.

Le résidu transvasé dans un ballon de 25 cm³ avec colonne Vigreux (rincage avec quelques cm³ de l'alcool distillé) est distillé à la pression atmosphérique, puis sous vide.

On recueille :

1° Alcool	Eb ₁₀₀ = 76°-80°.....	9,9 g
2° Amine primaire	Eb ₁₀₀ = 72°-78°.....	6,2 g, soit 51,2 0/0 de la théorie.
3° Amine secondaire	Eb ₁₀₀ = 165°-175°.....	4,2 g, soit 87,5 0/0 —
4° Résidu.....		0,8 g

L'alcalinité de la première fraction correspond à 0,0009 mol. de base.

2° Séparation des bases sous forme de chlorhydrate. — Après hydrogénation, filtration du catalyseur et rincage à l'alcool, on obtient 250 cm³ environ de solution alcoolique que l'on neutralise par l'acide chlorhydrique à 10 0/0 jusqu'à virage du méthylorange. On ajoute 5 cm³ d'acide en excès.

La solution est évaporée à sec sous pression réduite (100 mm) sans dépasser 50°. Le mélange de chlorhydrates est repris avec 70 cm³ d'acide chlorhydrique à 1 0/0. Le chlorhydrate insoluble de base secondaire est filtré sur Schott et lavé avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 1 0/0, puis 3 cm³ d'eau distillée. On le sèche à 50° à poids constant.

Poids: 4,85 g. Cl 12,7; calculé pour C₁₅H₁₅NCl: 13,6.

Les filtrats réunis sont évaporés à sec sous vide (8 mm) à 50°. Le résidu est repris avec 70 cm³ d'alcool absolu. Le chlorure d'ammonium insoluble est filtré sur Schott et lavé avec 6, puis 4 cm³ d'alcool absolu.

Poids après séchage: 0,6 g. Cl 62,3; calculé pour NH₄Cl: 66,3.

Les filtrats sont évaporés à sec sous vide à 50°.

Poids du résidu: 8,98 g. Cl 22,8; calculé pour C₆H₁₃NCl: 22,5.

Rendements. — En chlorhydrate de β-phényléthylamine: 57 0/0 de la quantité théorique.

En chlorhydrate de di-β-phényléthylamine: 37 0/0.

La concordance des rendements en base secondaire est remarquable, quel que soit le mode de séparation.

Le rendement en base primaire peut être dans un cas accru par la présence de chlorure d'ammonium, et, dans l'autre cas, abaissé par entraînement à la distillation

B. — Hydrogénation en milieu alcalin.

Hydrogénation de 11,7 g de cyanure de benzyle en présence de 0,23 g de soude caustique, de 11,7 g de Ni et de 105 g d'alcool à 95°. La soude est ajoutée sous forme de solution de soude alcoolique à 11 g au litre remplaçant la quantité d'alcool correspondante.

1° *Séparation des bases par distillation.* — Après hydrogénation et filtration du catalyseur on obtient une solution dont on chasse l'alcool au bain-marie à la pression atmosphérique.

Le distillat contient, d'après titrage alcalimétrique, 0,004 mol. de base que nous n'avons pas caractérisée en raison de sa faible importance.

Le résidu de distillation de l'alcool est rectifié dans un ballon de 25 cm³ avec colonne Vigreux. Chauffage à feu nu.

On obtient :

Amine primaire E ₁₁ , 83°-87°.....	11,2 g soit 92,5 0/0 de la théorie.
Résidu.....	1,2 g

La base secondaire est en quantité trop faible pour être isolée par distillation.

2° *Séparation sous forme de chlorhydrate.* — Après hydrogénation et filtration du catalyseur, la solution alcoolique est neutralisée par une solution d'acide chlorhydrique 10 0/0 (5 cm³ d'excès par rapport au virage du méthylorange), puis évaporée à sec sous vide sans dépasser 50°.

Le résidu sec est repris avec 50 cm³ d'acide chlorhydrique à 1 0/0. Il ne reste qu'un très faible insoluble pouvant être du chlorhydrate de base secondaire. On le filtre sur Schott, lave avec 1 cm³ d'acide à 1 0/0, puis 1 cm³ d'eau.

Poids après séchage : 0,06 g.

Les filtrats sont évaporés à sec sous vide sans dépasser 50°.

Le résidu est repris avec 110 cm³ d'alcool absolu. L'insoluble est filtré sur Schott et lavé avec 6, puis 4 cm³ d'alcool absolu.

Poids après séchage : 0,19 g (NaCl).

Les filtrats sont évaporés à sec sous vide sans dépasser 50°.

Poids du résidu : 15,06 g. Cl 21,9; calculé pour C₇H₁₁NCl : 22,5.

Poids de chlorhydrate de base primaire correspondant à la théorie : 15,75 g.

Rendement : 95,5.

Le chlorhydrate de base secondaire, en trop petite quantité, n'a pas été analysé. Son poids, 0,06 g, correspond à un rendement de 0,5 0/0.

N° 5. — Mélanges liquides séparés en deux couches et opalescence critique; par P. MONDAIN-MONVAL et J. QUIQUEREZ (20.5.43).

En étudiant systématiquement les propriétés physiques de nombreux systèmes ternaires hétérogènes, les auteurs ont reconnu que l'apparition de l'opalescence critique et son intensité sont étroitement liées à l'écart des indices de réfraction des couches conjuguées et, par suite, à celui des indices des constituants du mélange liquide.

Un phénomène très général que l'on perçoit fréquemment chez les mélanges liquides binaires ou ternaires dans la zone homogène au voisinage de la courbe de trouble et, avec plus de netteté encore, près du point critique, est celui de l'*opalescence critique*. L'observation visuelle directe en est aisée et est bien connue des expérimentateurs qui effectuent des déterminations de point trouble. Ces mélanges, parfaitement transparents lorsqu'on les examine par transmission montrent, par réflexion, une teinte opaline généralement bleutée ou verdâtre. Un examen au nicol des radiations lumineuses ainsi diffusées révèle qu'elles sont polarisées comme le sont celles émises dans les mêmes conditions par les solutions colloïdales. Cette « opalescence » de mélanges homogènes ne se manifeste que dans le voisinage de la courbe de démixtion. Son intensité varie avec la concentration des mélanges et semble présenter un maximum à proximité immédiate du point critique. Elle dépend beaucoup de la nature des constituants et peut parfois devenir assez importante pour gêner l'observation de la séparation en deux couches, signalée par un trouble laiteux qui se différencie habituellement avec une grande netteté de l'opalescence elle-même.

La théorie de l'opalescence critique des mélanges a été l'objet des préoccupations de nombreux savants (Donnan, Ostwald, Smoluchowsky, Friedlander, Lehmann,

etc.). Leurs points de vue et conclusions sont assez sensiblement divergents. En outre, aucun d'eux ne semble avoir abordé ni par conséquent résolu un point particulièrement intéressant de la question de l'opalescence critique des mélanges : Pourquoi certains mélanges, binaires ou ternaires, ne révèlent-ils dans la région critique aucune espèce d'opalescence ? Pourquoi d'autres mélanges, au contraire, montrent-ils dans les mêmes conditions, une opalescence considérable ? Nous pensons donner sur ce point, dans le présent exposé, une solution satisfaisante, appuyée directement par l'expérience et cadrant bien avec les hypothèses généralement admises sur la constitution des solutions opalescentes.

Il n'est pas douteux que pour les mélanges partiellement miscibles, le cas de beaucoup le plus fréquemment observé soit celui d'une opalescence ou forte ou, tout au moins, aisément perceptible. Le cas de l'absence totale d'opalescence est infiniment plus rare et n'est signalé que tout à fait accidentellement, sinon totalement passé sous silence ou même ignoré, dans la littérature. Ce dernier cas, relativement rare à la vérité, est pourtant aisément observable comme nous le montrerons plus loin par de nombreux exemples.

Au cours de recherches antérieures sur la séparation en deux couches, nous avons en effet été amenés à étudier systématiquement, pour de nombreux systèmes ternaires hétérogènes, les variations en fonction de la concentration et de la température de plusieurs propriétés physiques telles que la *densité*, l'*indice de réfraction*, la *tension superficielle* et la *viscosité*. Cette étude nous a conduit à reconnaître le fait suivant, appuyé par d'abondants documents expérimentaux, qui met en évidence une intéressante relation entre l'indice de réfraction et l'opalescence critique :

Les systèmes ternaires composés de trois constituants liquides doués d'indices de réfraction très voisins ne montrent pas le phénomène de l'opalescence critique. Si les indices de ces constituants présentent un léger écart, l'opalescence se manifeste avec une faible intensité dans une zone très étroite et très voisine du point critique. Si les écarts d'indices deviennent notables, la zone d'opalescence s'élargit et surtout s'étend de plus en plus le long de la courbe de trouble. En outre, l'intensité de l'opalescence augmente dans le même sens que l'écart des indices.

Pour parvenir à ces conclusions, nous avons effectué toute une série d'essais qui ont roulé sur une cinquantaine de systèmes ternaires partiellement miscibles. Parmi ceux-ci, ce sont naturellement les systèmes où se manifeste l'opalescence critique qui sont de beaucoup le plus nombreux, puisque ce sont aussi ceux dont les constituants présentent les plus grands écarts d'indices, condition évidemment aisée à satisfaire.

Nous avons pu cependant, en nous basant sur le principe des indices que nous venons d'énoncer, parvenir à réaliser une quinzaine de ternaires *sans opalescence* dont la plupart figurent dans le tableau I. Pour chaque ternaire étudié, on déterminait tout d'abord la totalité ou la plus grande partie de la courbe de démixtion par la méthode des points de trouble, au thermostat réglé à 25°. On préparait ensuite un certain nombre de mélanges homogènes très proches de la courbe de trouble, au voisinage immédiat du point critique. On abaissait lentement la température et l'examen très attentif du mélange homogène permettait de se rendre compte avec certitude si la démixtion était, ou non, précédée de l'apparition d'opalescence.

Le tableau suivant renferme une partie des systèmes ternaires étudiés. Pour chaque constituant est mentionné son indice de réfraction à 15° (radiation de $\lambda = 5876 \text{ \AA}$). Une colonne indique les différences d'indices des composés constituant chaque ternaire. Une dernière colonne renferme les résultats d'observation de l'opalescence.

Nous avons également effectué une étude toute semblable sur quatre systèmes binaires à miscibilité limitée. Ce sont les résultats obtenus qui figurent dans le tableau II.

Il résulte de l'ensemble de ces données que, lorsque l'écart des indices des constituants est de l'ordre de deux ou trois unités de la seconde décimale, l'opalescence critique apparaît à l'observation comme *rigoureusement nulle*. Lorsque cet écart dépasse quatre unités de la seconde décimale, l'opalescence commence à se manifester dans une zone très étroite de concentration au voisinage immédiat du point critique et gagne ensuite en intensité et en étendue avec l'accroissement de cet écart. Elle finit même, pour des écarts d'indices considérables, par border la courbe de démixtion dans la totalité de son étendue. Tel est, par exemple, le cas du ternaire *Eau-alcool éthylique-sulfure de carbone* où l'opalescence peut être observée dans une portion considérable de la zone homogène. C'est d'ailleurs chez ce ternaire que l'opalescence critique a été signalée pour la première fois par Guthrie.

TABLEAU I.

CONSTITUANTS Indices à 15° (5876 Å)			Écarts d'indices	Opalescence
Eau 1,3884	Alcool éthyl. 1,8688	<i>n</i> -Pentane.....	1,8605 0,0804	nulle
—	—	Éther de Pétrole	1,8680 0,0846	nulle
—	—	<i>n</i> -Hexane	1,8779 0,0445	très faible
—	—	Pétrole léger	1,4060 0,0726	très nette
—	—	Benzène	1,5044 0,1710	forte
—	—	Toluène.....	1,4999 0,1665	forte
—	—	<i>m</i> -Xylène	1,4998 0,1664	forte
—	—	Aniline	1,5889 0,2555	très forte
—	—	Formiate d'éthyle	1,3625 0,0291	nulle
—	—	Acétate d'éthyle	1,3751 0,0417	très faible
—	—	Tétrachlorure de carbone	1,4632 0,1298	forte
—	—	Sulfure de carbone.....	1,6822 0,2988	extrém. forte
—	Alcool méthyl. 1,8306	<i>n</i> -Pentane.....	1,8605 0,0271	nulle
—	—	Benzène	1,5044 0,1710	forte
—	—	Formiate d'éthyle	1,3625 0,0291	nulle
—	Oxyde d'éthyl. 1,8555	Alcool méthylique.....	1,8806 0,0249	nulle
—	—	Alcool éthylique	1,3638 0,0304	nulle
—	—	Alcool iso-propylique ..	1,8791 0,0457	très faible
—	—	Alcool <i>n</i> -propylique ...	1,3870 0,0536	faible
—	—	Acétone	1,3617 0,0288	nulle
—	—	Acide formique.....	1,3784 0,0400	nulle
—	—	Acide acétique	1,8739 0,0405	nulle
—	Oxyde de butyle 1,3990	Alcool éthylique	1,3638 0,0656	nette
—	Acétone 1,8617	<i>n</i> -Pentane.....	1,8605 0,0288	nulle
—	Acide formique 1,3724	Oxyde d'éthyle.....	1,8555 0,0400	nulle
—	Acide acétique 1,8789	Oxyde d'éthyle	1,3555 0,0405	nulle
—	—	Benzène	1,5044 0,1710	forte
—	—	Toluène.....	1,4999 0,1665	forte
Anhyd. acétique 1,8928	<i>n</i> -Hexane 1,8779	Acétone	1,3617 0,0806	nulle
—	Pétrole léger 1,4060	Acétone	1,3617 0,0443	nulle

TABLEAU II.

SYSTÈMES	t° Crit.	Écarts d'indices	Opalescence
Nitrobenzène 1,5548	<i>n</i> -hexane 1,8779	20° 2	0,1769 très forte
Aniline 1,5889	Cyclohexane 1,4289	30° 95	0,1600 très forte
Aic. méthylique 1,3306	<i>n</i> -Pentane 1,3605	14° 5	0,0299 très faible
Anhyd. acétique 1,8928	Pétrole léger 1,4060	54°	0,0187 nulle

Il aurait été intéressant d'expérimenter sur des ternaires à constituants dotés tous trois d'indices de réfraction élevés, de l'ordre de 1,50 par exemple. Malheureusement, nous n'avons pu trouver dans la littérature ni réaliser nous-mêmes de ternaires partiellement miscibles répondant à cette condition.

Il convient de rappeler ici que l'opalescence critique se manifeste également à des températures légèrement supérieures à celle du point critique d'un corps pur. Si dans ce dernier cas, nous abaïssons en effet progressivement de $\theta + \varepsilon$ à θ la température du fluide en expérience, nous observons, en général, l'apparition d'une sorte de brouillard qui précède la séparation en deux phases : l'une liquide, l'autre vapeur. Notre principe des différences d'indices permet également l'interprétation du phénomène, liquide et vapeur possédant à quelques degrés au dessous du point critique des indices de réfraction sensiblement différents, et aucune distinction de principe ne pouvant être invoquée à cet égard entre un système binaire séparé en deux couches liquides et un système à un seul constituant comportant une phase gazeuse et une phase liquide. Dans ce dernier cas, à la température critique et légèrement au-dessus, la phase liquide apparaît sous la forme d'un brouillard de fines gouttelettes dispersées dans la phase gazeuse d'indice différent, ce qui explique l'opalescence observée.

Fonction chimique et opalescence critique.

Au cours de nos recherches sur les systèmes ternaires hétérogènes sans opalescence, nous avons été amenés, avant de reconnaître l'influence des indices de réfraction, à envisager diverses hypothèses et nous nous sommes demandés, en particulier, si l'absence d'opalescence n'était pas en liaison soit avec la présence d'un constituant déterminé, soit avec celle d'une fonction chimique qui puisse la provoquer.

Sans entrer dans le détail de nos recherches, il suffit d'examiner de près le tableau I (qui ne contient d'ailleurs qu'une partie de nos résultats) pour se rendre compte que ces deux hypothèses ne peuvent être retenues lorsqu'on les contrôle par les faits.

La non-influence d'un constituant est presque immédiatement évidente. Il n'est pas, en effet, un seul des constituants de nos ternaires sans opalescence dont la présence puisse être considérée comme nécessaire, puisque d'autres ternaires sans opalescence ont pu être réalisés en l'absence de ce constituant et que, par ailleurs la modification d'un des deux autres constituants permet, en sa présence, d'obtenir un ternaire opalescent. C'est ainsi, par exemple, que l'alcool éthylique, qui permet d'obtenir de nombreux ternaires sans opalescence (avec l'eau et l'éther entre autres); peut parfaitement être remplacé par l'acétone qui donnerait également un ternaire sans opalescence alors que, en présence d'alcool et d'eau, la substitution à l'éther de tétrachlorure de carbone, de sulfure de carbone ou d'aniline, composerait un ternaire doué d'une opalescence considérable. La non-influence du rôle particulier d'un constituant est par là même très simplement démontrée.

La non-influence de la fonction chimique peut être mise en évidence d'une façon toute semblable. Considérant les ternaires *eau-éther-alcools normaux*, on constatera que l'opalescence, nulle pour les mélanges où figurent les premiers termes méthylé et éthylique, se révèle dans le système *eau-éther-alcool-propylique* et s'accroît avec les termes supérieurs de la série d'alcools normaux. D'autre part, si nous remplaçons l'éther éthylique par l'oxyde de butyle, nous observons une opalescence nette dans le système *eau-oxyde de butyle-alcool éthylique*. Ce ne sont donc ni la fonction alcool primaire, ni la fonction éther-oxyde qui provoquent la disparition de l'opalescence.

De nombreux exemples confirment cette non-influence de la fonction chimique. Lorsque, par exemple, nous remplaçons dans le système sans opalescence: *eau-acétate de méthyle-alcool éthylique* l'ester par l'acétate d'éthyle, l'opalescence se manifeste. Là encore la fonction ester ne joue pas de rôle actif vis à vis de l'opalescence.

L'examen détaillé de cinquante ternaires nous permet de conclure que ce ne sont ni la présence de tel ou tel constituant, ni la fonction chimique qui motivent l'apparition ou la disparition de l'opalescence critique. En revanche nous avons pu, *a priori*, en nous appuyant sur le principe des indices, prévoir un certain nombre de ternaires comme totalement dépourvus de toute opalescence ce que l'expérience a régulièrement confirmé, sans aucune exception. En outre, conformément à ce même principe, plus les indices des constituants sont différents, plus l'opalescence critique est intense et s'étend sur une zone plus large de l'isotherme de trouble.

Extension du principe des indices.

Nous avons montré précédemment que, dans un système binaire ou ternaire, il suffisait que les indices de réfractions des constituants ne présentent entre eux qu'un faible écart (quelques unités de la 2^e décimale) pour que ne se manifeste pas le phénomène de l'opalescence critique.

Cette condition n'est toutefois pas nécessaire. Il existe en effet des ternaires composés de trois constituants doués d'indices de réfraction présentant entre eux des écarts beaucoup plus considérables qui ne montrent pas d'opalescence.

Tels sont les deux systèmes :

Eau (1,3334); Chloroforme (1,4601); acétone (1,3617)

Eau (1,3334); cyclohexane (1,4289); acétone (1,3617)

qui ne révèlent pas d'opalescence critique, bien que les écarts d'indices atteignent 12 unités de la seconde décimale. Loin de faire échec au principe des indices, ces deux exemples le confirment et même le généralisent. L'étude des indices de réfraction le long de la courbe de démixtion montre, en effet, que loin du point critique les indices de deux points conjugués sont déjà extrêmement voisins, bien que ceux des constituants soient assez écartés. Ceci tient au fait que le coefficient de partage de l'acétone entre l'eau et le chloroforme est tel qu'elle se distribue de préférence dans la couche qui possède initialement le plus fort indice. Il en résulte une diminution très rapide de l'indice de la couche riche en chloroforme d'où un

affaiblissement rapide de l'écart entre les indices des deux couches. Ces exemples nous permettent de généraliser le principe des indices en l'énonçant sous une forme légèrement différente :

Les mélanges liquides hétérogènes ne présentent pas d'opalescence dans la région critique quand les deux couches, considérées même loin du point critique, ont des indices très voisins. Les systèmes pour lesquels les indices des trois constituants sont peu différents remplissent tout naturellement, pour ainsi dire par construction, cette condition de posséder des couches conjuguées douées d'indices très voisins. Ils ne représentent donc, en somme, que des cas particuliers d'un principe beaucoup plus général.

Nous formulerons donc le principe comme il suit :

Le phénomène de l'opalescence critique est en relation étroite avec les indices de réfraction des constituants. Dans tous les mélanges ou l'écart maximum entre les indices des constituants est faible (moins de quatre unités de la seconde décimale) l'opalescence est absolument inexistante. Elle peut également faire défaut pour des écarts encore plus importants des indices des constituants à condition que le coefficient de partage soit tel que, même loin du point critique, les indices de réfraction des couches conjuguées soit extrêmement voisins.

Caractère de l'opalescence critique.

La relation que nous venons de signaler entre les indices de réfraction des couches conjuguées et l'opalescence critique s'accommode bien de la théorie qui identifie les mélanges opalescents à une émulsion colloïdale de sphérules infiniment petits. On conçoit en effet qu'un semblable système hétérogène, à haut degré de dispersion, puisse paraître optiquement homogène si les particules dispersées ont même indice que le milieu de dispersion. Il convient d'ailleurs de remarquer que cette homogénéité optique ne fait pas disparaître l'hétérogénéité de fait du système, hétérogénéité qui peut encore être mise en évidence par l'étude des variations d'autres propriétés physiques telles que la viscosité, en particulier. On sait en effet (et nous en donnerons dans un autre mémoire une étude expérimentale détaillée) que le passage dans la zone homogène voisine de la région critique est accompagné d'une élévation anormale de la viscosité.

L'examen, à ce point de vue, de nombreux systèmes hétérogènes nous a permis de reconnaître expérimentalement que cette augmentation de viscosité attribuable, selon les hypothèses les plus généralement admises, à l'existence d'une solution colloïdale peut encore subsister dans les ternaires *sans opalescence* et accuse par là même l'hétérogénéité de ces systèmes. L'opalescence critique ne serait donc, selon nous, que la manifestation visuelle — donc à détection peu sensible — d'un phénomène beaucoup plus général, décelable par d'autres procédés physiques de sensibilité supérieure et qui consisterait en l'existence d'une émulsion colloïdale dans la région homogène voisine du point critique de dissolution. Pour que cette manifestation visuelle soit possible, il est nécessaire que les indices de réfraction des couches soient sensiblement différents. Il en résulte que si l'opalescence ne peut être observée, on ne peut toutefois en conclure la non-existence du système à allure colloïdale.

N° 6. — La préparation de quelques chlorures d'acides gras au moyen du phosgène; par J. PRAT et A. ÉTIENNE (10.4.43).

Les auteurs décrivent les conditions de préparation de quelques chlorures d'acides gras par barbotage de phosgène dans l'acide fondu sans catalyseur. Il importe d'avoir une grande division et un débit rapide de phosgène dans la masse des acides gras. La température a une influence considérable sur la marche de la chloruration. Elle doit être comprise entre 140° et 150° pour les acides laurique, palmitique, stéarique et le mélange des acides gras du coprah et être au voisinage de 160° pour l'acide oléique. Les rendements sont de 70 à 90 0/0. Les résultats obtenus sont analogues à ceux que l'on peut avoir avec d'autres agents chlorurants tels que le chlorure de thionyle et les halogénures de phosphore.

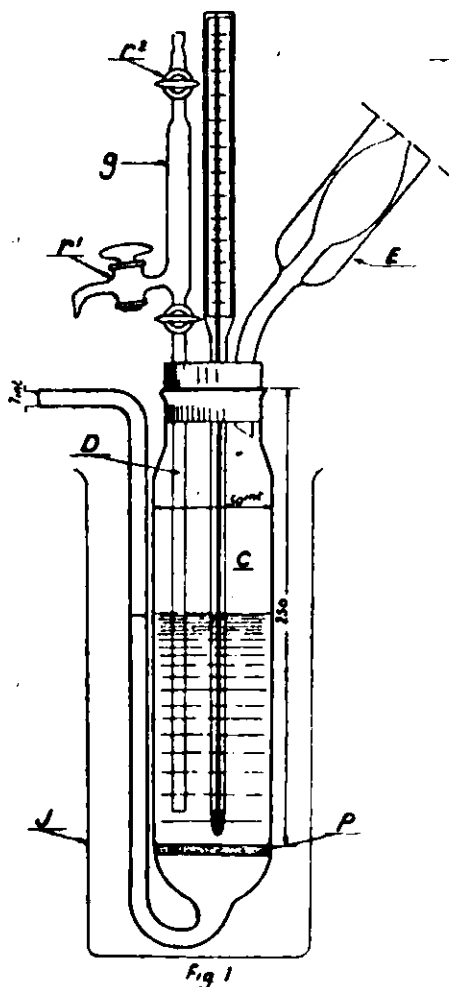
Le phosgène, chlorure de l'acide carbonique, ne semble pas avoir été employé d'une manière généralisée pour la préparation des chlorures d'acides organiques à partir des acides eux-mêmes. Sa toxicité et le fait qu'il est gazeux à la température ordinaire rendent sa manipulation délicate et il est normal que beaucoup de chimistes lui aient préféré d'autres agents de chloruration tels que les chlorures de phosphore et le chlorure de thionyle. Il présente cependant certains avantages sur ceux-ci; il ne donne en effet que des produits de réaction volatils à la température ordinaire (gaz carbonique et acide chlorhydrique) — il est comparable en cela au chlorure de thionyle — et de plus il peut être fabriqué d'une manière facile avec des matières premières courantes; son prix très bas permet d'en recommander l'emploi pour les préparations industrielles des chlorures d'acides.

Les essais d'emploi du phosgène dans ce sens sont déjà anciens. Kempf (1), le premier, l'a utilisé pour la préparation du chlorure d'acétyle par réaction directe sur l'acide acétique porté à 110°-120°. Hentschel (2) prépara certains anhydrides d'acides (acide propionique, butyrique, benzoïque) par réaction du phosgène sur les sels de sodium de ces acides. Hochstetter (3) prépara des chlorures d'acides en dirigeant le phosgène et l'acide organique à l'état de vapeur sur des corps poreux contenus dans une chambre à réaction chauffée; l'auteur décrit en particulier la préparation du chlorure de chloracétyle à partir de l'acide chloracétique à 200° en présence de charbon de bois. Enfin un brevet suisse paru en 1941 (4) propose la chloruration des acides palmitique et stéarique à une température supérieure à 140° en présence d'une petite quantité d'un sel d'une amine tertiaire par exemple de chlorhydrate de pyridine, quinoléine, triméthylamine, triéthylamine, diméthylcyclohexylamine, diméthylaniline. Les essais que nous avons effectués ont été faits avant que ce dernier brevet ait été livré à la connaissance publique; nous opérons d'ailleurs sans catalyseur, la chloruration semblant être surtout conditionnée par la division du courant de phosgène et par la température.

Cette étude a été faite en vue d'applications pratiques de chlorures d'acides gras. Elle a porté sur les acides laurique, palmitique, stéarique, oléique ainsi que sur des mélanges d'acides gras commerciaux appelés « acides gras du Coprah » (1). L'appareil que nous décrivons pourrait être généralisé pour la préparation, au laboratoire, d'autres chlorures d'acide.

La division du courant gazeux a une importance particulière. On a constaté que la réaction est plus rapide avec des matières de remplissage inertes (débris de verre) ou absorbantes (pierre ponce, charbon actif). Celles-ci agissent en augmentant la surface de contact du gaz et du liquide. Nous avons obtenu de bons résultats en envoyant simplement le gaz finement divisé par un dispositif en verre fritté dans l'acide gras fondu (fig. 1).

*Appareil pour la chloruration des acides gras
par le phosgène*

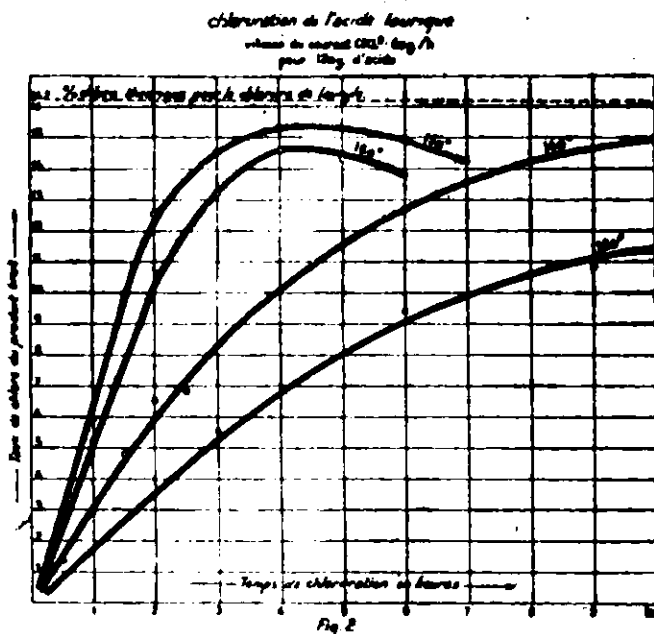


(1) La composition généralement admise de l'huile de coprah serait la suivante: acide caproïque 0,25, acide caprylique 0,25, acide caprique 19,5, acide laurique 40, acide myristique 24, acide palmitique 10,6, acide oléique 5,4.

Nous avons étudié l'influence des facteurs pouvant intervenir dans la réaction tels que l'addition de solvant, la vitesse du courant de COCl_2 , et la température du milieu. En opérant avec une solution de l'acide gras dans le toluène ou le xylène à la température du reflux, la chloruration se fait avec une trop grande lenteur. Entre 120° et 160° , avec l'acide gras fondu sans solvant, un débit rapide de phosgène favorise la réaction comme on peut s'y attendre; un débit très lent (par exemple de 10 g de phosgène/heure pour 120 g d'acide gras) produit, surtout quand la chloruration est très avancée, un ralentissement, voire même un arrêt de la réaction; celle-ci repart d'ailleurs très rapidement si l'on augmente le débit. La vitesse maximum possible avec notre appareil est de 60 g/heure de COCl_2 pour 120 g d'acide. C'est cette vitesse que nous avons adoptée pour tous nos essais.

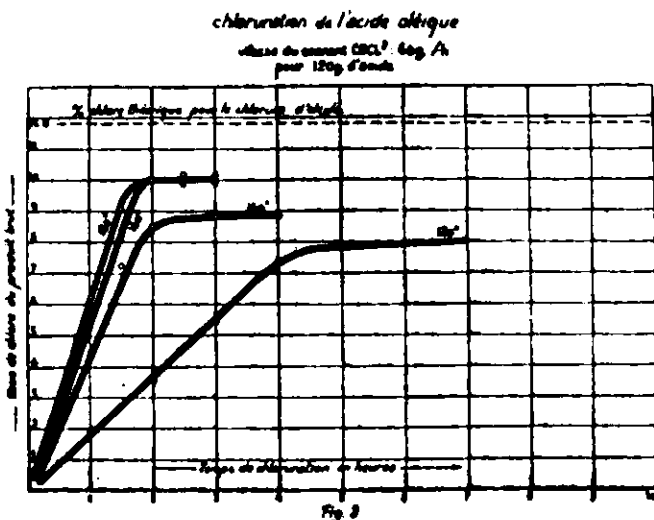
L'influence de la température a été examinée d'une manière systématique pour la chloruration de l'acide laurique, de l'acide oléique et de l'oléate de sodium.

Pour l'acide laurique on constate (fig. 2) que la vitesse de chloruration croît



avec la température jusqu'à 150° et décroît à température plus élevée probablement par suite d'une réaction secondaire. Cette réaction secondaire se traduit nettement dès 150° par un maximum de la courbe de chloruration. La température la plus favorable à la chloruration est comprise entre 140° et 150° . A cette dernière température, en effet, le produit brut après départ du phosgène a un taux de chlore maximum de 15,25 0/0 (théorie 16,2 0/0), son taux de chloruration est de 94 0/0. Le produit brut fournit à la distillation un rendement de 85 à 90 0/0 en chlorure de lauryle à peu près pur passant entre 140° et 145° sous 12 mm.

Avec l'acide oléique, on constate (fig. 3) que la vitesse de chloruration croît avec la température. Le taux de chlore atteint une valeur limite qui augmente

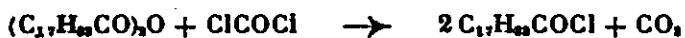


avec la température et tend vers un maximum : 10 0/0 de chlore à 160° (théorie 11,8 0/0) ce qui correspondrait à un taux de chloruration de 85 0/0. Pour l'acide oléique les rendements ne peuvent pas être calculés d'après la quantité de produit distillé car le chlorure d'oléyle se décompose à la distillation même sous vide poussé).

Afin de chercher à améliorer ces résultats, des essais de chloruration ont été effectués sur l'oléate de sodium. Dans ce cas, la chloruration porte sur l'anhydride oléique formé dans une première phase de la réaction et non plus sur l'acide lui-même. On remarque, en effet, que la chloruration ne se fait pas dès l'introduction du phosgène; il faut attendre un certain temps (une demi-heure dans nos essais) pour déceler la présence du chlore dans l'acide gras. Ce fait semble montrer que, dans cette première phase de la réaction, il y a formation d'anhydride suivant l'équation :

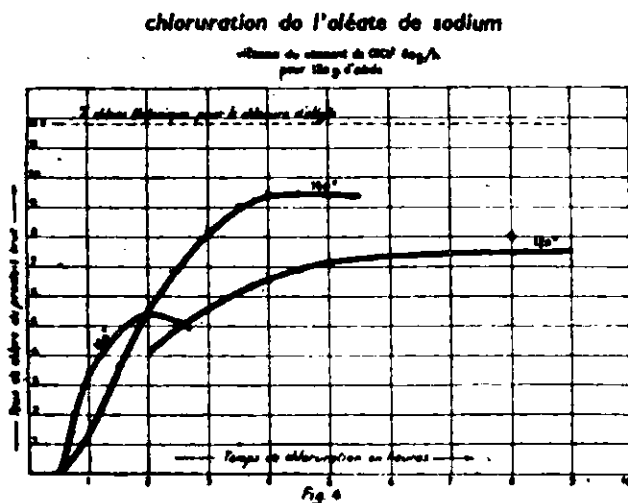


Dans la deuxième phase le chlorure d'acide est formé par réaction du phosgène sur l'anhydride :



La réaction de chloruration s'effectue sans dégagement de ClH , donc en milieu sinon neutre, du moins beaucoup moins chlorhydrique que lorsqu'on emploie l'acide oléique.

Les essais ont montré que, de même que pour l'acide oléique, la vitesse de chloruration de l'oléate de sodium (fig. 4) croît avec la température. Le taux de chlore



du produit brut débarrassé de phosgène augmente jusqu'à un maximum de 9,5 0/0 qui est atteint pour la température de 140°. Ce taux de chlore correspondrait à un taux de chloruration de 80 0/0. A 160° le maximum est particulièrement bas : 5,9 0/0 de chlore correspondant à un taux de chloruration de 46 0/0.

Comme on peut le voir d'après les résultats mentionnés ci-dessus, il n'y a pas avantage à effectuer la chloruration sur l'oléate de sodium.

Avec les acides palmitique et stéarique, dans les conditions optima de chloruration de l'acide laurique (température 140°-150°, vitesse du courant de 60 g/heure) les rendements en chlorure de palmityle (Eb_{11} : 190°-200°) et en chlorure de stéaryle (Eb_{11} : 195°-200°) sont de 70 à 75 0/0.

Deux essais de chloruration ont été effectués sur deux échantillons de produits commerciaux désignés « acides gras du coprah », le premier étant le mélange commercial brut, le second provenant du traitement industriel du premier par entraînement à la vapeur dans le vide. Cette opération a eu pour effet d'enlever les portions les plus lourdes, notamment les acides non saturés.

Avec le premier échantillon, qui a un indice d'iode de 15,1, la chloruration fournit un liquide noir, légèrement goudronneux ayant une teneur en chlore de 14,75 0/0. En outre, la distillation du produit brut de chloruration donne un rendement de 61 0/0 en chlorures d'acides relativement purs distillant entre 90° et 180° sous 10 mm et ayant un taux de chloruration de 94 0/0 calculé comme il est indiqué dans la partie expérimentale.

Avec le deuxième échantillon, dont l'indice d'iode n'est plus que 5,05, la chloruration fournit un liquide mobile de couleur marron foncé ayant une teneur en chlore de 16,3 0/0 et un taux de chloruration de 96 0/0. La distillation de ce produit brut de chloruration fournit un rendement de 89,5 0/0 en chlorures d'acides assan'

entre 90° et 180° sous 10 mm dont le taux de chloruration est de 98 0/0. Ces deux essais montrent que la chloruration des mélanges d'acides gras est possible avec un excellent rendement à la condition qu'ils ne contiennent pas un pourcentage trop élevé d'acides non saturés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Appareillage. — Le phosgène contenu dans une bouteille est envoyé sous débit constant contrôlé par un débitomètre dans la colonne à réaction C (fig. 1). Celle-ci se compose d'un tube en pyrex muni à sa partie inférieure d'une plaque P en verre fritté de grosseur *g*, (avec un grain plus fin le phosgène passe difficilement). Une jaquette J garnie d'acide sulfurique permet de chauffer l'ensemble de la colonne à la température désirée. Un tube plongeant D relié à une ampoule *g* munie d'un robinet d'écoulement *r*, et d'un robinet d'aspiration *r*, permet d'effectuer des prélèvements en cours de réaction. Pour éviter les entraînements un réfrigérant à reflux E surmonte la colonne à réaction. Les gaz, à la sortie du vase à réaction, après avoir traversé le réfrigérant E, passent dans des barboteurs contenant du xylène destiné à retenir le phosgène n'ayant pas réagi puis dans des barboteurs à hexaméthylènetétramine pour éliminer complètement toute trace de gaz toxique.

Marche d'une opération. — Dès que l'acide gras contenu dans la colonne C a atteint la température désirée, on envoie dans l'appareil un courant de phosgène réglé à 60 g à l'heure. On fait un prélèvement toutes les 1/2 heures à l'aide du dispositif spécial. Les prises d'essai sont chauffées dans le vide à 100° pendant deux heures pour les débarrasser des gaz dissous.

On calcule le taux de chloruration pour tous les acides gras par le rapport entre le taux de chlore trouvé (méthodes à l'éthylate de sodium et Charpentier-Volhard) et le taux de chlore théorique du chlorure d'acide considéré. Dans le cas des mélanges d'acides gras le taux de chlore théorique est calculé d'après l'acidité du mélange.

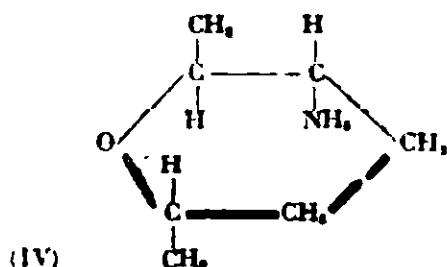
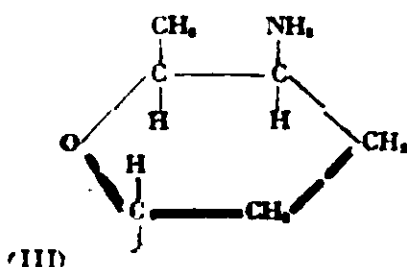
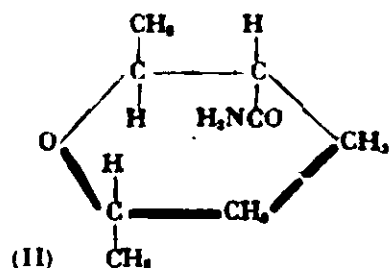
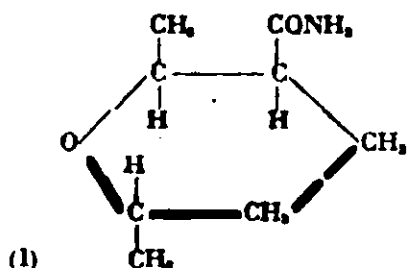
(1) KEMPF, *J. Prakt. Chem.*, 1870, 199, 1422. — (2) HENTSCHEL, *Ber.*, 1884, 17, 1285. — (3) HOCHSTETTER, *D. B. P.*, 1915, 283.896. — (4) *Ges. f. Chem. Ind. Basel, Schw. P.*, 1941, 213.047.

(Service des Recherches des Services chimiques de l'État.)

N° 7. — Sur les *dl*-amino-3 époxy-2.6 heptanes (amino-3 diméthyl-2.6 tétrahydropyrannes), $C_8H_{15}ON$; par MM. MARINS BADOCHÉ et Gaston AMIARD (18.6.43).

La réaction de dégradation d'Hofmann appliquée aux deux amides *trans dl*-époxy-2.6 heptane carbonylamides-3 diastéréoisomères a conduit aux amino-3 époxy-2.6 heptanes l'un solide, l'autre liquide à la température ordinaire. Ces amines ont été caractérisées par leurs dérivés d'addition et transformées en époxy-2.6 heptanols-3 correspondants, eux-mêmes identifiés par leurs xénylcarbamates.

L'acide *trans dl*-époxy-2.6 heptène-3 carboxylique-3, $C_8H_{13}O_3$, fusible à 91° 5 (1), fournit à l'hydrogénation deux acides diastéréoisomères $C_8H_{15}O_3$ (2). Ces derniers furent caractérisés, en particulier par leurs amides; l'un d'eux, dérivé de l'acide fusible à 92°, fond à 72° et sera dénommé pour plus de commodité: *dl*-amide *aa*, conformément au classement préconisé antérieurement (3); tandis que l'autre fondant à 159°, dérivé de l'acide fusible à 89°, sera désigné par *dl*-amide *ab*.



Leur constitution correspond aux schémas I et II, suivant que le groupe carbonyle se trouve en *cis* ou en *trans* par rapport au méthyle voisin mais sans que l'on puisse décider, pour le moment, à laquelle des formules I ou II il faille faire correspondre les amides *aa* et *ab*. On remarquera que dans ces deux formules, nous avons disposé les deux méthyles en *trans*, en nous basant sur la publication antérieure de Delépine et Amiard (4).

Nous nous sommes surtout occupés, au cours de ce présent travail, de la transformation des deux amides en amines correspondantes, qu'il nous a paru intéressant de décrire en détail, étant donné la rareté de telles amines pyraniques. A cet effet, les amides ont été convertis en amines III et IV par l'action du brome en milieu alcalin. La réaction a été effectuée suivant deux voies : soit en milieu aqueux, ce qui a conduit directement aux amines; soit en milieu alcoolique avec formation intermédiaire des uréthannes, ceux-ci saponifiés par la potasse devant donner les amines. A leur tour, ces dernières ont été transformées en alcools correspondants (OH dans les formules III et IV remplaçant NH₂).

I. — Dérivés du dl-amide *aa*, fus. à 72°.

dl-Amino-3 époxy-2.6 heptane, C₁₁H₁₉ON. — Suivant les indications de Hoogewerff et Van Dorp (5), en 115 cm³ de solution renfermant 7,1 g de potasse solide, on verse lentement 5 g de brome puis 5 g d'amide. La solution, jaune au début, devient ensuite incolore et la température s'élève jusque vers 30°. On laisse en repos 30 minutes, puis, on chauffe 40 minutes au bain-marie, et finalement, l'amine qui a pris naissance est entraînée à la vapeur d'eau pendant 4 heures. Le distillat neutralisé (tournesol) par l'acide chlorhydrique est évaporé dans le vide et le résidu desséché à l'étuve à 100°. Rendement 90,5 0/0.

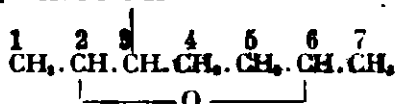
Du chlorhydrate de l'amine on passe à l'amine proprement dite par décomposition avec la potasse. Dans le ballon d'un appareil distillatoire, communiquant avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'un tube rempli de potasse caustique, on verse des poids égaux de chlorhydrate d'amine et de potasse pulvérulente. Par chauffage l'amine distille, on la sèche sur potasse; puis on la redistille : Eb₇₆₀ : 159°-162°; $n_D^{17} = 1,4559$; $D_4^{20} = 0,939$. C'est un liquide incolore, soluble dans l'eau et les solvants organiques cristallisant par refroidissement, F. 23°, d'odeur ammoniacale, se carbonatant rapidement à l'air. L'amine *aa* bleuit le tournesol, mais le virage même en présence d'acide chlorhydrique n'est pas net; il a lieu un peu avant l'emploi d'une molécule d'acide.

Chlorhydrate, ClH, C₁₁H₁₉ON. — Ce sel cristallise en aiguilles incolores dans le mélange alcool, éther anhydre : fondant vers 230° (fus. inst.) avec décomposition, il se sublime facilement. Soluble dans l'eau, l'alcool, insoluble dans l'éther : Cl : 21,4, valeur théorique.

Chloroplatinate, PtCl₂(C₁₁H₁₉ON)₂, 4 OH₂. — S'obtient en gros prismes rouge orangé, par évaporation lente d'une solution renfermant des quantités calculées de chlorhydrate d'amine et d'acide chloroplatinique en 10 fois leur poids d'eau. Cristaux efflorescents, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther; séchés à 100° ils subissent une perte de poids de 10,5 0/0; calculé pour le sel à 4 mol. d'eau 10,78 0/0; Pt 0/0 (sel anhydre), 28,55 au lieu de 29,2 0/0.

Picrate. — Le picrate de l'amine se dépose en cristaux massifs si une solution concentrée de chlorhydrate est versée dans une solution à 1 0/0 d'acide picrique (en proportions équimoléculaires). Cristaux jaunes, F. 195° (fus. inst.); peu solubles dans l'eau et l'éther, plus solubles dans l'alcool.

NN'-*p*-xényluréido-3 époxy-2.6 heptane *aa*, C₁₁H₁₉O₂N₂;



Cette urée se dépose rapidement en cristaux incolores à partir d'un mélange de l'amine et de l'isocyanate de *p*-xényle en quantités équimoléculaires dissous en 5 fois leur poids de benzène. Elle ne cristallise bien que dans l'éther et dans le benzène. Avec ce dernier, les cristaux s'adjoignent une demi-molécule de solvant; perte à 100°, 12,5 0/0; N 0/0, 7,54; calculé pour C₁₁H₁₉O₂N₂, 1/2 C₆H₆ : respectivement 12 et 7,7 0/0. L'urée est insoluble dans l'eau et la ligroïne, peu soluble dans le benzène et l'éther, soluble dans les autres solvants organiques.

II. — Dérivés du dl-amide *ab* fus. à 159°.

Les dérivés de l'amide *ab*, fus. à 159°, ont été obtenus par des procédés identiques à ceux qui viennent d'être décrits ci-dessus. Nous nous contenterons, par conséquent, d'indiquer les différences observées dans les préparations et dans les propriétés de ces nouvelles substances.

dl-Amino-3 époxy-2.6 heptane *ab*, $C_7H_{13}ON$. — Tandis que l'introduction de l'amide *aa* fus. à 72° dans la solution d'hypobromite avait déterminé une élévation de température notable, celle de l'amide *ab* fus. à 159° n'a pas provoqué d'effet thermique appréciable. De plus, la durée de chauffage a été portée à 4 heures et demie au lieu de 40 minutes précédemment; rendement 83 0/0. Liquide, E_b_{159} : 159°-163°; $D_4^{20} = 0,9546$; $D_4^{25} = 0,9363$; $n_D^{17} = 1,4572$; RM. trouvé 37,49; calc. 37,39. A l'air, l'amine *ab* se carbonate beaucoup plus lentement que son isomère.

Chlorhydrate, ClH , $C_7H_{13}ON$. — Aiguilles incolores, F. 165°-177° avec décomposition. Ne se sublime pas. Cl, 21,6 0/0; calc. 21,4 0/0.

Chloroplatinate, $PtCl_2(C_7H_{13}ON)_2$. — Aiguilles jaunes cristallisant anhydres; Pt: tr. 29,1 0/0; calc. 29,2 0/0.

Picrate. — Le picrate n'a pu être obtenu qu'à partir de l'amine prise à l'état libre; en partant du chlorhydrate, on retrouve après évaporation, les réactifs inaltérés. On a donc dissous l'amine dans la quantité équimoléculaire d'acide picrique à 1 0/0. Après évaporation, le picrate se dépose en cristaux jaunes F. 150° (fus. inst.).

N.N'-p-xénylurétido-3 époxy-2.6 heptane *ab*, $C_{12}H_{20}O_2N_2$. — Cette urée à l'inverse de son isomère, cristallise facilement dans l'alcool absolu; aiguilles incolores, F. 255° (fus. inst.) N: tr. 8,53 0/0; calc. 8,64 0/0.

Méthoxy-carboamino-3 époxy-2.6 heptane *ab*, $C_8H_{17}O_2N$. — Obtenu avec un rendement de 84 0/0, l'uréthane *ab*, contrairement à son isomère, est cristallisé. Aiguilles incolores, F. 68°-69° (chauf. prog.); N, 7,41 au lieu de 7,48. Chauffé avec une lessive de potasse, il est saponifié en l'amine *ab* avec un rendement identique à celui de l'autre isomère.

Epoxy-2.6 heptanol-3 *ab*, $C_7H_{13}O_2$. — A côté de 25 0/0 d'époxy-2.6 heptène-2, l'époxyheptanol *ab* a été recueilli dans la proportion de 60 0/0, par conséquent en quantité nettement plus grande que son isomère. E_b_{154} : 82°, $n_D^{20} = 1,4515$; $D_4^{20} = 1,0220$; $D_4^{25} = 1,0085$; RM. tr. 34,81; calc. 35,5.

p-Xénylcarbamate de l'époxy-2.6 heptanol-3 *ab*, $C_{12}H_{20}O_4N$. — F. 160° (fus. inst.); N tr. 4,25; calc. 4,30.

En résumé, la réaction de dégradation d'Hofmann appliquée aux deux amides isomères, I et II, a permis d'effectuer leur transformation en amines correspondantes III et IV. Cette réaction, bien qu'assez peu utilisée pour la recherche de caractères distinctifs entre deux amides isomères, a permis de faire ressortir une différence très nette dans les vitesses de formation de amines; il a fallu chauffer sept fois plus longtemps la solution de l'amide *ab* que celle de l'amide *aa* pour obtenir une quantité d'amine *ab* (83 0/0) malgré tout moindre que celle de l'amine *aa* (90 0/0). Ce qui laisserait envisager que la formation de l'amine *ab* serait retardée par l'action de l'empêchement stérique exercée par le méthyle voisin.

D'autre part, parmi les propriétés des amines, on a constaté que l'une d'elle, l'amine *ab* se carbonate moins rapidement à l'air, environ 15 fois moins vite, que l'amine *aa*. A. Skita (6) avait fait une constatation analogue avec les hexahydro-toluidines, isomères *cis* et *trans*; d'après cet auteur, l'amine qu'il désigne par *cis* se carbonate moins rapidement que l'amine *trans*.

Enfin, d'après O. Wallach (7), la formation de carbure qui dans la décomposition du nitrite d'amine, accompagne la formation d'alcool, se trouve influencée par la configuration spatiale; c'est-à-dire que dans le cas présent, la position *cis* du méthyle voisin de l'oxyhydrile serait moins favorable à la déshydratation que la position *trans*. Or, nous avons obtenu effectivement l'époxyheptanol *ab* en quantité huit fois plus grande que l'isomère *aa*, lequel se déshydrate plus facilement.

De ces différents faits on pourrait supposer que l'amide *ab* serait l'isomère dont les deux groupements en ortho: méthyle et carbonylamide, se trouveraient du même côté, tandis qu'ils seraient en *trans* dans l'amide *aa*. Mais ce parallélisme ne se poursuit pas avec d'autres propriétés, en particulier avec les vitesses de saponification. En effet, il a été constaté antérieurement que la vitesse de saponification de l'amide *ab*, F. 159°, est près de deux fois plus grande que celle de l'amide *aa*, alors que d'après les faits ci-dessus on aurait pu supposer le contraire.

Nous nous contenterons donc d'apporter les faits nouveaux, ci-dessus relatés, qui enrichissent d'un certain nombre de dérivés la série du pyranne: transformatio-

des amides en amines, en méthoxy-carbonamines, transformation des amines en alcools, en soulignant que les amines ont été caractérisées par l'obtention de dérivés cristallisés : chlorhydrates, chloroplatinates, picrates, urées *p*-xényliques; et les alcools, par leurs *p*-xénylcarbamates.

(1) M. DELÉPINE et M. BADOCHÉ, *C. R.*, 1941, 213, 413. — (2) M. DELÉPINE et M. BADOCHÉ, *C. R.*, 1940, 211, 745. — (3) M. DELÉPINE et M. BADOCHÉ, *C. R.*, 1941, 213, 413. — (4) M. DELÉPINE et G. AMIARD, *C. R.*, 1942, 215, 309. — (5) HOOGEWERFF et Van DOPPEL, *Rec. Trav. Chim. P. R.*, 1887, 6, 378; 1896, 15, 107. — (6) A. SKITA, *Rev. d. Chem. Gesells.*, 1923, 56, 1014. — (7) O. WALLACH, *Ann.*, 1907, 353, 318.

N° 8. — Recherches sur les carboxyles des acides humiques; par M. G. BOUILLOUX (15.643).

Pour déterminer l'état sous lequel l'acide humique se trouve quand il est dissous dans les alcalis ou les sels à réaction alcaline, nous avons étudié la neutralisation progressive des sols d'acide humique par des mesures de viscosités, d'absorptions lumineuses et de conductibilités électriques. Cette neutralisation a été effectuée, de préférence, par le carbonate de sodium ou des sels analogues pour éviter de salifier les hydroxyles phénoliques.

La neutralisation a également été déterminée par une nouvelle méthode acidimétrique de titrage.

Il résulte de ces essais que les humates, en solution, sont dans la plupart des cas mal définis, hydrolysés et en équilibre avec l'anion du sel alcalin employé pour peptiser l'acide humique.

Le nom d'acides humiques donné aux substances noires ou brunes que l'on extrait de l'humus, de la tourbe, des lignites, etc., par les alcalis, provient précisément de cette solubilité dans les alcalis. Or, on sait aujourd'hui que ces solutions sont de nature colloïdale et que l'acide humique ne se comporte pas comme un acide organique ordinaire, mais comme un colloïde électro-négatif. Certains auteurs (1) ont même prétendu qu'il s'agissait d'un colloïde indéfini sans véritables propriétés acides. Toutefois, la présence de carboxyles et d'hydroxyles phénoliques dans la molécule humique semble aujourd'hui bien établie et plusieurs méthodes de dosage en ont été données. D'autres auteurs (2) ont cru pouvoir, par des mesures de conductibilité notamment, déterminer le nombre de ces carboxyles.

Nous avons tenté, sans succès, de mettre en évidence la polybasicité des acides humiques par plusieurs méthodes physiques que nous allons décrire.

Principe des mesures.

Nous avons d'abord réalisé une suspension colloïdale d'acide humique en un milieu neutre, sans intervention d'agents alcalins et cette suspension a été neutralisée progressivement, par le carbonate de sodium de préférence, afin de ne pas salifier les OH phénoliques de la molécule humique, mais seulement les CO₂H. La neutralisation a été suivie par l'étude des variations d'un critérium physique : viscosité coloration, conductibilité électrique. On a ensuite tracé les courbes représentant les variations du critérium choisi, en fonction de la quantité d'alcali ajouté et recherché sur ces courbes, les changements brusques de direction, pouvant correspondre à la saturation d'un ou plusieurs CO₂H. Enfin, nous avons dosé les carboxyles par voie purement chimique, et nous avons comparé ces divers résultats.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

L'acide humique étudié a été extrait d'un lignite de Cassel par la méthode de Malkomésius et Albert (3). Cet acide est intéressant par sa propriété de se dissoudre facilement au bain-marie dans certains polyalcools tels que la glycérine ou le diéthylène-glycol en donnant une solution qui peut être diluée en toutes proportions à l'eau pure, sans précipiter. Le phénomène s'observe également avec certains acides humiques synthétiques provenant de l'oxydation des phénols.

Pour les mesures qui vont suivre, on prépare un sol d'acide humique en dissolvant 5 g séchés à 80° dans 50 g de diéthylène-glycol au bain-marie. On laisse refroidir et on complète à 100 cm³ à l'eau distillée. On filtre soigneusement, surtout pour les mesures de viscosité.

1° *Mesures de viscosités.* — La solution ci-dessus est neutralisée par additions successives de 1, 2, 3 cm³, etc., d'une solution titrée de CO₂Na, à 4 0/0 de sel anhydre. On mesure les temps d'écoulement après chaque addition, au moyen d'une pipette jaugée de 50 cm³ terminée par un tube capillaire de dimensions convenables pour avoir un temps d'écoulement de l'ordre de la minute. On opère à température

constante; chaque mesure est répétée trois fois et l'on prend la moyenne. On trace ensuite la courbe $x = \text{cm}^3$ de CO_2Na_2 , $y = \text{temps d'écoulement}$

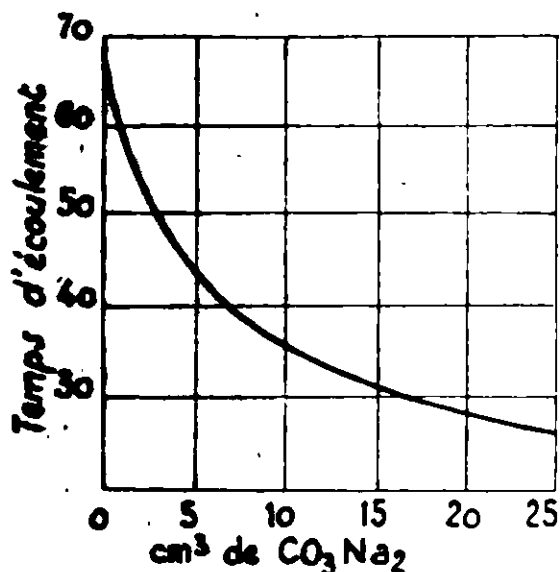
2° Mesures colorimétriques. — La suspension d'acide humique en milieu neutre présente une coloration brune d'une certaine intensité. Si l'on y ajoute un alcali pour former un humate, on constate que la coloration s'intensifie notablement. Le phénomène peut s'interpréter de plusieurs façons. On peut, par exemple, admettre une augmentation de volume des micelles par suite de la fixation de l'ion Na^+ ; mais la meilleure interprétation semble découler des mesures antérieures de poids moléculaires déduits de la pression osmotique et qui, au contraire, attribuent une dimension plus petite aux particules d'humates qu'à celles d'acides humiques. En passant de l'acide humique aux humates, on aurait donc une augmentation du nombre des micelles avec diminution de leur taille, donc augmentation de la surface absorbante et de l'opacité. Nous avons réalisé une solution de 1 g d'acide humique dans 20 g de diéthylène-glycol et dilué à 1 litre à l'eau pure. On ajoute à cette solution, successivement 1, 2, 3 cm^3 , etc., de CO_2Na_2 à 4 0/0, en notant après chaque addition, sur une prise d'essai, la quantité dont il faut diluer pour rétablir une coloration d'intensité égale à celle de la solution primitive, sans addition d'alcali. On établit cette comparaison à l'œil ou mieux à l'aide d'une cellule photo-électrique. On trace la courbe représentative avec des solutions titrées de différents sels: CO_2Na_2 , F Na , $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, SO_4Na_2 , etc.;

3° Mesures de conductibilité. — Elles ont été effectuées par la méthode classique du pont de Kohlraush, en neutralisant 20 cm^3 de solution humique à 5 0/0, additionnés de 20 cm^3 d'eau distillée, soit par le CO_2Na_2 à 4 0/0, soit par KOH N/5;

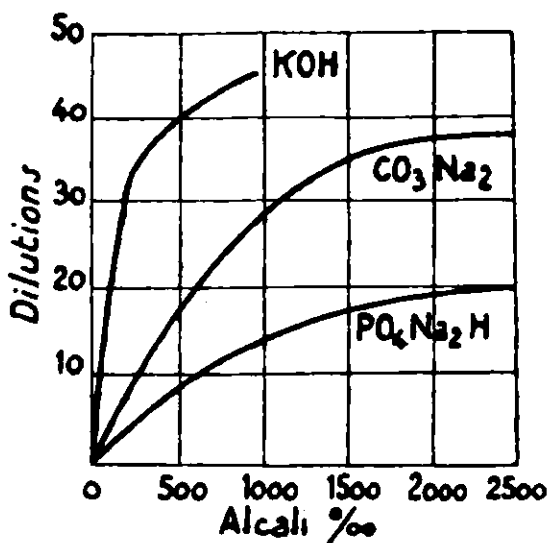
4° Détermination chimique de l'acidité carboxylique. — Notre méthode de titrage est basée sur l'insolubilité de l'humate de lithium en présence d'un grand excès d'ions Li^+ . Pour l'effectuer, on pèse exactement 1 g environ d'acide humique séché à 80° et 0,25 g environ de CO_2Li , pur et sec. On dissout ces deux produits à chaud dans 10 à 15 cm^3 d'eau distillée dans une fiole jaugée de 100-110 cm^3 . Quand la dissolution est totale, on porte quelques minutes à l'ébullition pour chasser le CO_2 . On retire du feu et on ajoute aussitôt une solution concentrée de nitrate de lithium (120 g de NO_3Li dans 100 g d'eau) dont on a vérifié soigneusement la neutralité. On ajuste à 100,8 cm^3 après refroidissement, avec la même solution. L'humate de Li précipite. On filtre en recueillant 50 cm^3 de liquide, on ajoute un volume de SO_4H_2 N/5 calculé pour neutraliser exactement la moitié de la prise de CO_2Li . On porte à l'ébullition et on titre par KOH N/5. Du volume de cette dernière solution multiplié par deux, on déduit immédiatement la quantité de potasse nécessaire pour neutraliser 1 g d'acide humique. En exprimant cette quantité en milligrammes, on obtient ce que l'on a coutume d'appeler « l'indice d'acide » de la substance.

Résultats.

Toutes ces mesures donnent des résultats assez différents, mais faciles à interpréter. Les mesures de viscosité donnent une courbe régulière (fig. 1) montrant une décroissance continue, sans indication sur la fin de la neutralisation. La solution humique se comporte donc comme si on la diluait à l'eau pure, avec cette différence, toutefois, que la combinaison se manifeste par une chute plus rapide de la viscosité lorsque l'on emploie la solution alcaline.



— Fig. 1 —



— Fig. 2 —

L'étude des variations de l'absorption lumineuse des sols d'acide humique conduit à des résultats variables selon la nature du sel alcalin employé. Les courbes représentées par la figure 2 ont été rapportées à 1 g d'acide humique et le sel alcalin ajouté a été exprimé en milligrammes de potasse.

Le carbonate de sodium donne une courbe qui tend vers une limite et qui correspond à 13 à 1500 mg de KOH. Cet indice anormalement élevé indique une forte hydrolyse de l'humate, doublée probablement d'un équilibre tel que : acide humique + CO_2Na , $\rightleftharpoons$ humate Na + CO_2H . En effet, un sel moins alcalin, tel que $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ donnerait une croissance encore bien moins rapide de l'absorption qui n'atteindrait jamais la même valeur que pour CO_2Na , même si l'on emploie un très grand excès de $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$. Le borate et le fluorure de sodium donnent des résultats intermédiaires. Un sel neutre tel que Cl Na ou SO_4Na , et, à plus forte raison un acide, provoquent la floculation de l'acide humique.

Un alcali caustique, au contraire, donne une croissance beaucoup plus rapide de l'opacité et un point de neutralisation que l'on peut apprécier approximativement par le changement de direction de la courbe et qui correspond à un indice d'acide compris entre 250 et 350. Ces chiffres se rapprochent de ceux trouvés par le titrage chimique comme on va le voir. Toutefois, on remarque que la courbe a tendance à monter encore, passée cette limite, mais moins vite. Le fait peut être attribué, soit à une hydrolyse, soit à la formation d'un nouvel humate dû cette fois aux groupes phénoliques.

Quant aux mesures de conductibilité, elles sont également assez significatives. Dans le cas de la neutralisation par CO_2Na , la conductibilité varie régulièrement, sans points anguleux, exactement comme si l'on ajoutait le carbonate de sodium à de l'eau pure. Dans le cas de KOH N/5 on observe un point anguleux peu accentué, mais que nous avons retrouvé plusieurs fois et qui correspond à un indice d'acide d'environ 250.

Les méthodes chimiques de titrage ont donné des résultats du même ordre. Notre méthode au sel de lithium a donné un indice d'acide égal à 244.

Nous avons également effectué le titrage par la méthode de Ubaldini (4) qui consiste à traiter l'acide humique par un excès de potasse alcoolique puis par un excès de CO_2 qui régénère les OH phénoliques sans attaquer les groupes CO_2K . On filtre et on incinère pour doser le potassium par gravimétrie. Cette méthode nous a donné un I. A = 254. Cette différence s'explique aisément si l'on considère que l'acide humique contient toujours quelques millièmes de cendres que l'on pèse avec le sel de K; aussi préférons-nous le chiffre de 244.

Conclusion. — Il semble donc que ce que l'on désigne habituellement sous le nom d'acide humique est en réalité un complexe physico-chimique qui peut apparaître sous des états assez divers.

Remarquons d'abord qu'il nous a été impossible de discerner le nombre de carboxyles de la molécule. Il semble donc que ces derniers jouent tous un rôle analogue. Les méthodes physiques ne permettent même pas toujours d'apprécier la fin de la neutralisation.

De plus, la formation des humates ou plutôt des « colloïdohumates » pour employer l'expression d'Ostwald qui nous paraît plus correcte, ne se conçoit que lorsque l'acide humique est peptisé par les alcalis caustiques. Dans le cas d'un sel à réaction alcaline, on peut avoir peptisation, alors qu'une faible proportion seulement de l'acidité humique se trouve salifiée. L'humate est alors en équilibre avec l'anion du sel peptisant. C'est le cas, par exemple, de $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$. On ne peut donc parler d'humate défini dans ce cas, mais seulement de sol d'acide humique dans tel ou tel milieu caractérisé par son pH. On peut même, en employant des bases douées de propriétés mouillantes énergiques, disperser l'acide humique en n'en salifiant qu'une infime fraction. C'est le cas de la morpholine qui, en solution aqueuse, peut dissoudre plusieurs dizaines de fois son poids d'acide humique.

Ajoutons qu'il semble conforme aux mesures de poids moléculaire que la salification de l'acide humique s'accompagne d'une diminution du poids moléculaire se traduisant par un renforcement de la coloration brune des solutions humiques alcalinisées. Cette transformation est plus ou moins complète, mais elle semble intimement liée à la présence des groupes CO_2H .

(1) BAUMANN, *Neues Jahrb. min. géol.*, 1910, p. 401-403; CHARRIOU, *C. R.*, 1924, 178, 207. — (2) BERTHELOT et ANDRÉ, *Bull. soc.*, 1892, 7, 441; SVEN ODEN, *D. Ch. G.*, 1912, 45, 651; FUCHS, *Ch. Ztg.*, 1920, 44, 551. — (3) MALKOMÉSIUS et ALBERT, *J. für prakt. ch.*, 1904, 70, 509. — (4) UBALDINI, *Brennstoff Chem.*, 1937, 12, 273-279.

N° 9. — Étude de la corrosion sèche des métaux au moyen d'une thermobalance; par MM. P. CHEVENARD, X. WACHÉ et R. de LA TULLAYE (23.5.43).

Pour étudier la corrosion sèche des métaux et des alliages, les auteurs ont réalisé une *thermobalance* qui enregistre sur papier sensible, en fonction du temps, le gain de poids d'un échantillon maintenu à température stationnaire dans l'air, dans un gaz ou dans une vapeur corrosive.

En prévision d'une longue série d'expériences, la construction a été étudiée de manière à obtenir un appareil sensible, fidèle, robuste et d'emploi commode. Le couteau est remplacé par une suspension funiculaire; des amortisseurs à huile rendent l'appareil insensible aux trépidations, etc... Les courbes enregistrées permettent des pointés à 0,2 mg près. Elles sont assez nettes pour supporter le tracé des *dérivées*, élaboration qui fournit la vitesse d'oxydation pour toute valeur du temps et accroît sensiblement le pouvoir de résolution des diagrammes.

Utilisée pour étudier l'oxydation du nickel, l'appareil a permis de retrouver en gros les résultats classiques : en particulier la loi en $e^{-\frac{A}{RT}}$ a été vérifiée avec une excellente précision. Mais l'élaboration des graphiques a montré que les courbes « oxydation-temps » du nickel ne sont pas exactement des paraboles.

Les résultats sont autrement complexes dans le cas des alliages inoxydables au nickel-chrome : l'allure des courbes dépend au plus haut point de l'état de surface de l'échantillon et de l'allure du chauffage. Les auteurs espèrent élucider l'influence de ces facteurs à l'aide de la thermobalance.

La corrosion sèche des métaux et des alliages, c'est-à-dire l'attaque par les gaz et par les vapeurs à différentes températures, offre un double aspect aux yeux du métallurgiste.

Le forgeage et le laminage à chaud des lingots et des billettes, le recuit des fils ou des feuilles aigris par un travail à froid, la chauffe des aciers pour la trempe ou le revenu entraînent des *perles au feu*. Il y a un intérêt évident à les réduire, d'autant plus qu'elles ne se bornent pas au métal transformé en oxyde. Il s'y ajoute le métal altéré, c'est-à-dire décarburé en surface, contaminé par l'oxygène ou par le soufre et qu'il faudra écrouter à la meule ou à l'outil.

Un gain notable peut être obtenu, dans quelques cas, en agissant sur l'atmosphère du four. Par exemple, le recuit « blanc » des fils et des feuillards, entre les passages à la filière ou au laminage à froid, supprime presque le décapage chimique : il en résulte une économie d'acides, on évite de jeter à la rivière quelque 5 0/0 du métal élaboré et on s'épargne bien des contestations avec le voisinage.

Un deuxième problème est de réaliser des alliages dits *réfractaires* ou *inoxydables à chaud*, c'est-à-dire susceptibles de se conserver longtemps quand ils sont maintenus à haute température dans l'air ou dans les gaz corrosifs. Les applications en sont innombrables : fils et rubans pour résistances électriques de chauffage, supports pour tubes de chaudières, soles et chaînes convoyeuses pour fours de recuit, récipients de synthèse sous pression, tubes de récupérateurs pour fours à chaleur régénérée, etc. Tantôt ces pièces sont homogènes, l'alliage étant anobli dans sa masse par des additions convenables : nickel, chrome, aluminium, silicium, zirconium, etc.; tantôt leur résistance chimique n'est développée qu'à la surface par un placage, une cémentation métallique, etc.

Comme on le sait depuis longtemps, et notamment depuis les belles mises au point de la question faites par M. Portevin, par M. Chaudron et ses élèves, etc., les alliages inoxydables doivent leur résistance, non pas à une indifférence chimique, privilège des métaux nobles, mais à la protection d'une *pellicule d'oxyde* continue, adhérente, et quasi imperméable. Il est donc important d'étudier la formation de cette pellicule, et d'en caractériser les qualités protectrices. La thermobalance qui va être décrite a été créée dans ce but : trois exemplaires sont en service dans notre laboratoire de recherches installé à Imphy.

I. — Méthodes d'étude.

La première idée qui vient à l'esprit est de suivre, en fonction du temps, la variation de masse d'un échantillon porté à température stationnaire dans un réactif gazeux, dont la pression et la composition demeurent constantes. De fait, cette méthode très simple a été la plus utilisée. Les observateurs ont mesuré, tantôt le gain de poids de l'échantillon : Utida et Saito, Pilling et Bedworth, Dunn, Krupkowski, Valensi, etc., tantôt la perte après enlèvement mécanique ou chimique de la pellicule formée : von Schwartz, Ziegler, Dickenson, Jominy et Murphy, etc.

Une autre méthode, plus sensible mais plus délicate, consiste à mesurer le volume de gaz combiné. La pression dans le tube-laboratoire est maintenue constante et on évalue la contraction : par exemple, MM. Portevin, Prétet et Jolivet (1) manœuvrent un réservoir à mercure dont le déplacement est proportionnel à la quantité de gaz absorbé; il serait facile de réaliser une manœuvre automatique et de rendre l'appareil enregistreur. On eut aussi, comme l'a fait un de nos anciens collaborateurs

M. Keitzer, maintenir la pression constante en faisant croître la température du gaz contenu dans un récipient auxiliaire calorifugé : cette élévation de température est enregistrée au moyen d'un pyromètre du type classique.

Bien entendu, on associe à ces techniques d'autres méthodes d'investigation. La transformation progressive d'un fil métallique en oxyde peut être caractérisée par les changements de la résistance électrique, ou par les variations de température, si le fil est chauffé électriquement sous tension constante. La diffusion mutuelle du métal et de l'oxyde est étudiée par micrographie et par macrographie. La composition moyenne de la couche oxydée est du ressort de l'analyse chimique, tandis que la spectrographie par rayons X a permis à M. Chaudron et à ses élèves de caractériser les variations de cette composition suivant l'épaisseur de la pellicule. La méthode par diffraction d'électrons convient à l'examen de fines pellicules d'oxyde, trop minces pour donner des couleurs d'interférence.

Pour nos recherches et nos travaux de contrôle industriel, nous avons adopté la première méthode dont la mise en œuvre est très simple, et dont les résultats sont relativement faciles à interpréter.

II. — Thermobalance.

Avant d'établir le projet d'un appareil, il faut discuter les données du problème. Dans le cas des alliages dits « inoxydables », c'est-à-dire qui se recouvrent d'une pellicule oxydée protectrice, les gains de poids tendent plus ou moins rapidement vers une limite relativement petite : aussi l'appareil doit-il être *sensible*.

Les facteurs du phénomène sont multiples : composition chimique du métal ; composition, température et pression de l'atmosphère corrosive ; états de surface et forme des échantillons, etc. Il faut donc prévoir de nombreux essais, et les résultats récoltés pendant plusieurs années doivent former un ensemble cohérent : la *fidélité* sera une qualité indispensable à la thermobalance.

Pour être significatifs, pour traduire en particulier les modifications plus ou moins intenses et plus ou moins tardives de la pellicule oxydée, les observations doivent être sans lacune, et les essais de longue durée : 3 à 7 jours. D'où nécessité d'un appareil *automatique*. D'ailleurs, l'enregistrement du gain de poids offre un autre avantage que l'économie de temps et de main-d'œuvre. Si les courbes sont assez fines et assez vigoureuses pour être susceptibles d'une élaboration graphique précise, par la méthode des dérivées par exemple, les moindres singularités dans la marche de l'oxydation seront mises en évidence : la méthode aura un haut *pouvoir de résolution*.

Enfin, la thermobalance va fonctionner dans un laboratoire industriel. Elle subira des trépidations et des chocs ; elle sera exposée à des champs magnétiques parasites et à des variations parfois importantes de la température extérieure ; elle sera confiée à des manipulateurs d'une formation scientifique sommaire, etc. Il faut donc construire un appareil *robuste*.

Sans prétendre à l'originalité, chose difficile pour un appareil aussi simple qu'une thermobalance, l'appareil qui va être décrit nous paraît satisfaire aux conditions énoncées. La fidélité est assurée par la suppression de tout frottement solide, par l'utilisation de matériaux amagnétiques et peu dilatables, par l'emploi d'un régulateur thermostatique précis, par une construction soignée ; la sensibilité est obtenue par l'enregistrement photographique de la masse de gaz fixée ; le pouvoir de résolution des diagrammes résulte d'un bon réglage de l'amortissement et de la finesse des courbes enregistrées.

Description. — L'éprouvette est soit une mince plaquette de 60×17 mm de côté, soit une série d'épingles à cheveux obtenues en partageant un fil de 120 cm de longueur et de 0,5 mm de diamètre ; la surface est égale à 20,4 cm² dans le premier cas, et à 18,9 cm² dans le second. L'emploi d'un fil complique les calculs quand on veut tenir compte de la réduction progressive de la surface « métal-oxyde » (2). Mais l'élaboration quantitative des diagrammes enregistrés est le plus souvent inutile dans l'étude des alliages « inoxydables » industriels, dont l'oxydation obéit à des lois compliquées. Un fil est non seulement plus facile à préparer qu'une plaquette, mais il offre une surface plus grande pour un moindre poids. En outre, le départ des gaz au cours de la chauffe déforme les épingles à cheveux, et on recueille ainsi une indication complémentaire intéressante. Pour ces raisons, l'éprouvette filiforme est la plus usitée.

L'éprouvette E (fig. 1), plaquette ou fil, est suspendue à une herse H en silice fondue, portée par une hampe de silice T convenablement lestée. La herse est engagée dans une cloche ouverte vers le bas, contenue dans un four à régulateur. Un tube accédant au sommet de la cloche y conduit le gaz corrosif quand l'essai n'est pas effectué dans l'air. Pour le moment, on opère à la pression atmosphérique et, si on veut réduire la pression partielle du gaz actif, on le dilue par de l'argon. Une modification est à l'étude pour travailler à des pressions différentes de l'am-
biente.

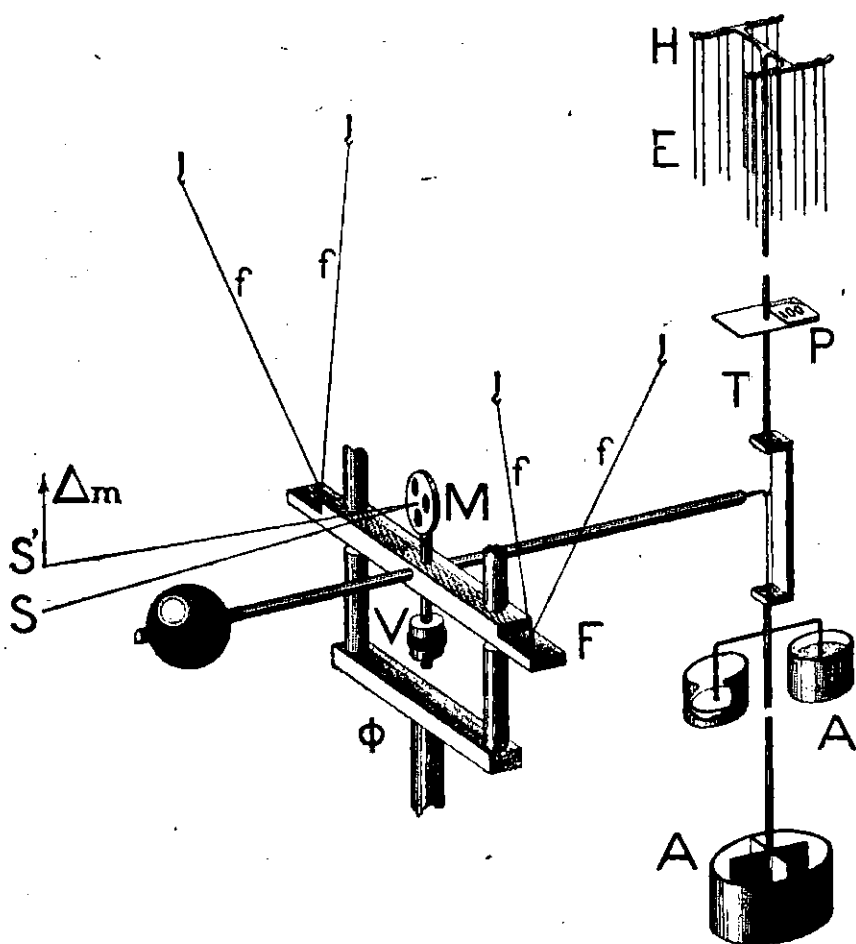


FIG. 1. — Schéma de la thermobalance.

Dans notre appareil (fig. 2 et 3), le four est placé au-dessus de la balance. Cette disposition complique un peu la construction, mais elle épargne au fléau l'effet perturbateur des courants d'air ascendants. Ce fléau F, en duralumin et en silice fondue, est léger et non magnétique; la longueur du bras est insensible aux changements de la température. Il est porté par deux paires ff, ff de minces rubans

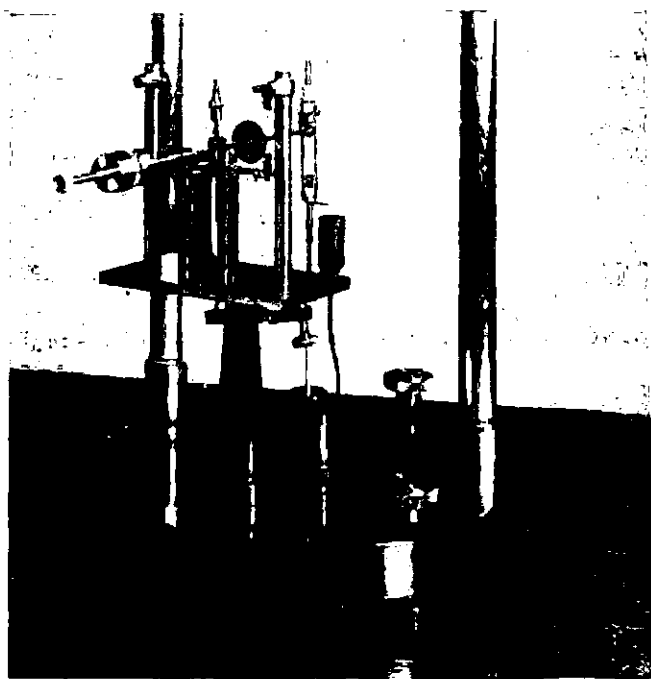


FIG. 2. — Mécanisme de la thermobalance.

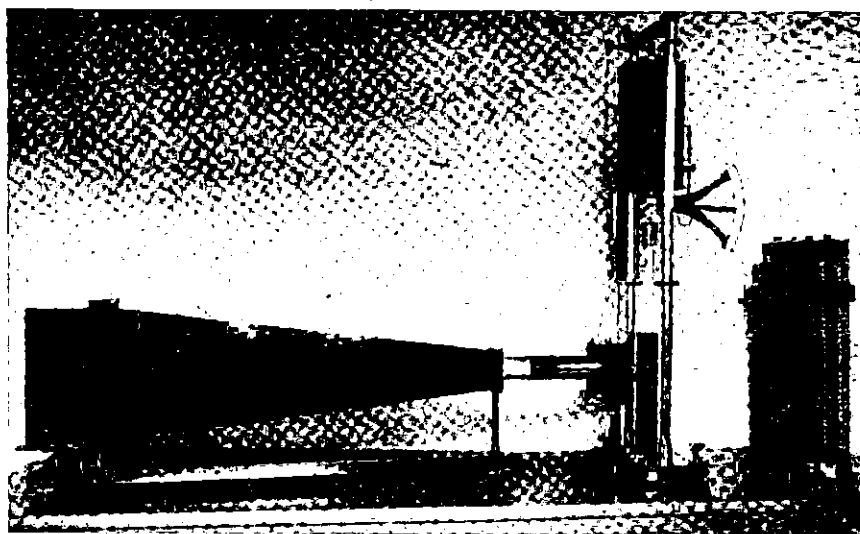


FIG. 3. — Installation de la thermobalance.

d'invar. Cette suspension funiculaire est préférable au classique couteau d'agate : les frottements solides sont exclus, de même que les déplacements sous l'effet de trépidation ; la construction est peu coûteuse, le réglage aisé et la fidélité parfaite.

C'est également un ruban flexible qui suspend l'équipage à l'extrémité du fléau. Des amortisseurs A à huile fluide s'opposent à toute oscillation parasite. Le gaz fixé par l'échantillon force le fléau à s'incliner d'un angle proportionnel au gain de poids Δm . Cette déviation amplifiée par le miroir M, est enregistrée sur un papier sensible porté par un tambour de chronographe. Une vis-contrepois V permet de régler la sensibilité, qu'on vérifie de temps à autre au moyen d'une masse marquée placée sur le plateau P : 100 mg correspondent à 50 mm environ.

Le four électrique, muni d'un régulateur à fil dilatable, assure à 1° près la constance et l'uniformité de la température, jusqu'à 1100°. L'hélice de chauffe est enroulée en bifilaire pour éliminer le champ magnétique du courant et les pièces métalliques sont reliées à la terre pour annuler les attractions électrostatiques. La netteté et la régularité des courbes enregistrées (fig. 4, 7, 8 et 9) prouvent l'efficacité de ces précautions.

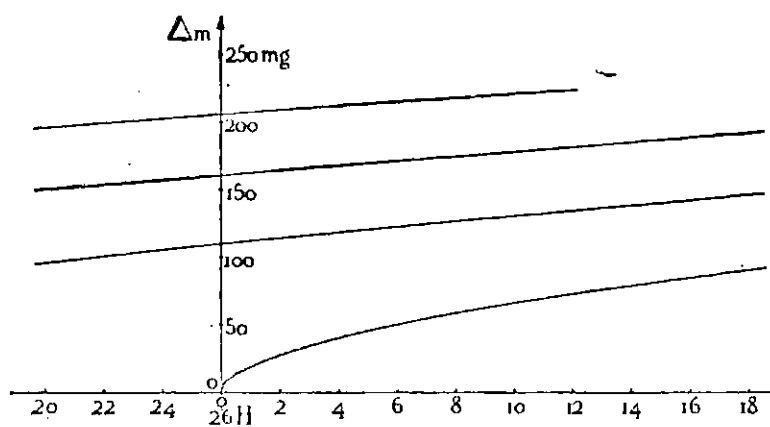


FIG. 4. — Courbe « oxydation-temps » d'une feuille de nickel chauffée à 950° dans l'air.

Applications de la thermobalance.

1° *Etude de l'oxydation du nickel.* — L'oxydation d'une feuille de nickel obéit à des lois simples et connues : l'étude qui va être résumée a été entreprise pour vérifier le bon fonctionnement de notre appareil.

Chauffé au contact de l'air, le nickel donne un oxyde moins dense que lui et se recouvre par conséquent d'une pellicule continue. Pour se combiner, l'oxygène et le métal doivent diffuser à l'intérieur de cette pellicule, et la vitesse de cette diffusion conditionne la vitesse de la réaction. L'hypothèse la plus simple, formulée

en 1923 par Pilling et Bedworth, est de supposer cette vitesse à l'instant t : $\frac{d \frac{m}{S}}{dt}$

réciproque à l'épaisseur, c'est-à-dire à la masse Δm de l'oxygène déjà combiné :

$$\frac{d\frac{m}{S}}{dt} = \frac{K}{2\Delta m}$$

S étant la surface de contact métal-oxyde, constante dans le cas d'une plaquette.

D'où :
$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = Kt$$

D'après Dunn (1926), la réaction, considérée du point de vue de l'activation, s'accélère avec la température selon la loi :

$$\frac{dLK}{dT} = \frac{A}{RT^2}$$

D'où :
$$LK = LC - \frac{A}{RT} ; K = Ce^{-\frac{A}{RT}} \text{ et } \frac{\Delta m}{S} = \sqrt{Ct} e^{-\frac{A}{2RT}}$$

R est la constante des gaz parfaits. La chaleur d'activation A est exprimée en cal/mol et la constante $\sqrt{C}$ en g. cm⁻² min^{-1/2}.

D'après cette théorie, les courbes $(\Delta m, t)$ seraient des paraboles : le moyen le plus simple de le vérifier est de transformer les courbes enregistrées par *anamorphose logarithmique*. La figure 5 montre le résultat de cette élaboration pour cinq courbes obtenues avec des plaquettes de nickel commercial, étudiées à la thermobalance entre 850° et 1050°. On obtient bien des droites, mais un peu plus inclinées que l'oblique OA dont le coefficient angulaire est 1/2 : les pentes de ces cinq droites s'échelonnent entre 0,514 et 0,535.

Un semblable résultat a été retrouvé avec des feuilles et des fils de nickel de provenances variées : on a obtenu des paraboles transcendantes à exposant un peu supérieur à $\frac{1}{2}$. Peut-être l'allure de la réaction, légèrement plus rapide que ne le voudrait la loi de Pilling et Bedworth, a-t-elle pour cause la superposition de deux phénomènes : à l'oxydation superficielle par tranches plates, prévue par la théorie, s'ajoute en effet l'oxydation en profondeur, pénétrant par les joints de grains.

Quant à la loi en $e^{-\frac{A}{RT}}$, elle se trouve vérifiée de manière excellente comme le prouve le diagramme $(\text{Log } K, \frac{1}{T})$ de la figure 6.

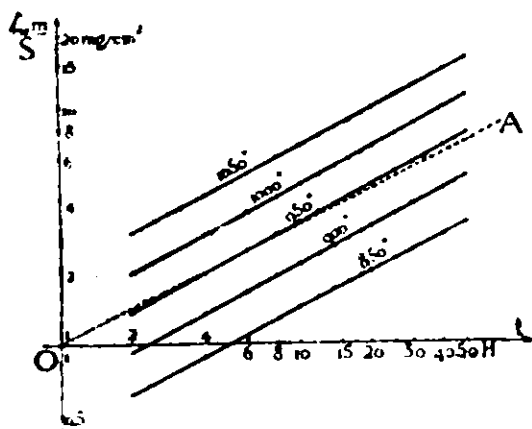


Fig. 5.

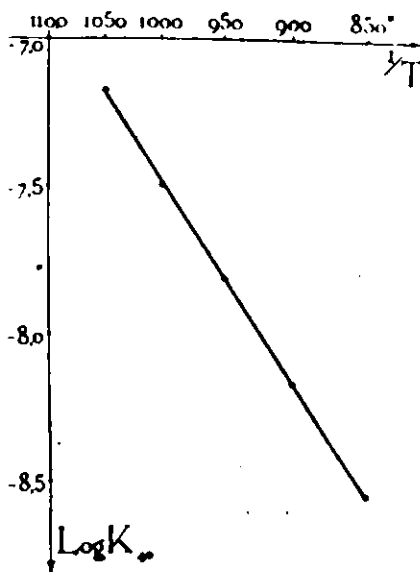


Fig. 6.

FIG. 5. — Anamorphose logarithmique des courbes « oxydation-temps » du nickel, enregistrées à différentes températures.

Si ces courbes étaient exactement des paraboles, les droites résultant de leur anamorphose seraient parallèles à OA, droite de coefficient angulaire 1/2.

FIG. 6. — Variation linéaire du logarithme LK relatif au nickel en fonction de l'inverse $1/T$ de la température absolue.

est la constante de l'oxydation

Le tableau suivant rapproche les valeurs de A et de $\sqrt{C}$ données par Krupkowski (3) de celles qui résultent de nos propres expériences.

Nickel étudié	A cal/mol	$\sqrt{C}$ g.cm ⁻¹ .min ^{-1/2}
Nickel commercial étudié à Imphy à l'état de feuilles C = 0,10; Si = 0,08; Mn = 0,19; Fe = 0,20; Cu = 0,14.....	47,220	2,27
Nickel Wiggins à 99,5 Ni étudié à Imphy à l'état de fil ...	45,500	1,35
	44,150	1,27
Nickel Mond refondu, tréfilé et étudié à Imphy à l'état de fil C = 0,01; Si = traces; Mn = 0,16; Fe = 0,5	39,500	0,96
Nickel étudié par Krupkowski	43,420	0,95
Nickel étudié par Pilling et Bedworth, résultats calculés par Krupkowski	45,700	2,04

D'un échantillon de nickel à l'autre, les variations de A et de $\sqrt{C}$ dépendent de la pureté du métal. D'ailleurs, nous avons cru constater une corrélation entre ces grandeurs et le coefficient de thermorésistivité, paramètre rapidement affecté par les éléments incorporés; nous comptons revenir sur la possibilité de contrôler la pureté du nickel d'après la marche de l'oxydation. Pour le moment, nous nous bornerons à souligner le bon fonctionnement de la thermobalance, prouvé par la netteté parfaite des courbes enregistrées, par la reproductibilité des résultats, par la cohérence des données recueillies à des températures différentes.

2° *Oxydation des alliages fer-nickel-chrome.* — Les choses se compliquent dès que l'alliage renferme plusieurs éléments dont les oxydes concourent à former la couche protectrice. La proportion de ces oxydes varie suivant l'épaisseur de la pellicule et cette répartition dépend de toutes les conditions de l'expérience. Un fil d'alliage nickel-chrome pour résistances chauffantes, recuit sous le vide, se colore en vert par formation d'oxyde de chrome aux dépens du chrome et de l'oxygène du métal; le résultat est le même si le recuit a lieu dans une atmosphère d'argon impur. Ainsi, sous faible pression partielle d'oxygène, l'oxyde qui tend à dominer est celui du métal le plus oxydable, en l'espèce le chrome.

Dès la température ordinaire, les ferronickels chromés sont recouverts d'une pellicule protectrice, variable selon la manière dont on a usiné et nettoyé l'échantillon. Cette première pellicule oppose un obstacle à l'action chimique de l'air chaud quand l'échantillon est introduit dans le four. La courbe (Δm , t) s'élève d'abord lentement, puis il se produit une accélération au delà de laquelle on observe parfois une allure parabolique.

Tel est le cas, par exemple, pour un ferronickel chromé relativement riche en nickel : 35 0/0, et pauvre en chrome : 10 0/0 (fig. 7). Les échantillons identiques

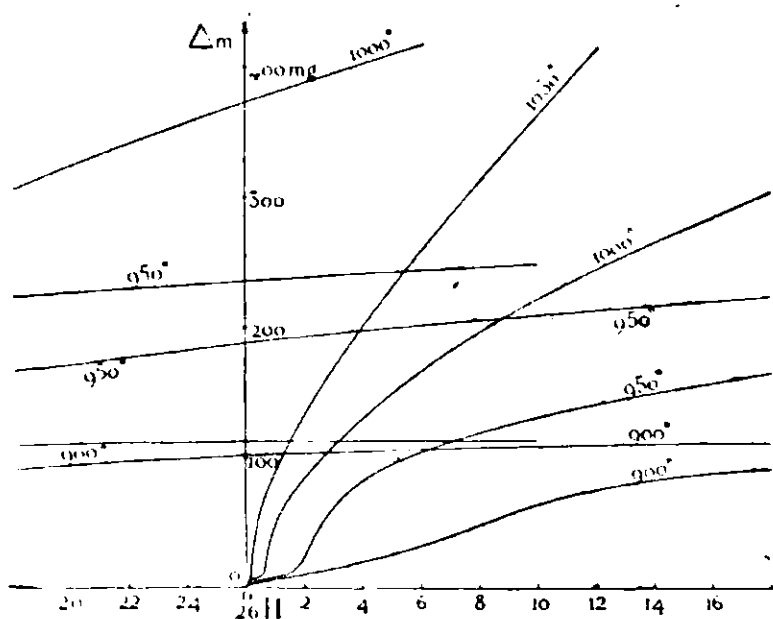


FIG. 7. — Courbes « oxydation-temps » d'un ferronickel chromé à 35 0/0 Ni et 10 0/0 Cr, enregistrées à différentes températures.

provenaient d'une feuille de 0,5 mm d'épaisseur, laminée à froid, nettoyée au papier émeri fin, et dégraissée à l'éther. On voit la double inflexion rétrograder vers l'origine au fur et à mesure que la température s'élève. La pellicule finale, relativement riche en nickel et pauvre en chrome, demeure assez perméable à l'oxygène pour

permettre la diffusion : c'est pourquoi les courbes affectent une allure parabolique une fois franchie la singularité initiale.

Si l'alliage est riche en chrome et pauvre en nickel, la couche d'oxyde devient rapidement quasi imperméable, et la vitesse d'oxydation diminue bien plus vite que ne le voudrait la loi parabolique. Ainsi, après 20 heures de chauffe à 1000° dans l'air, la courbe d'un alliage inoxyidable du type 18/8 (fig. 8) se confond presque avec une horizontale. La transformation de la pellicule initiale ne paraît pas s'effectuer en tous les points à la fois.

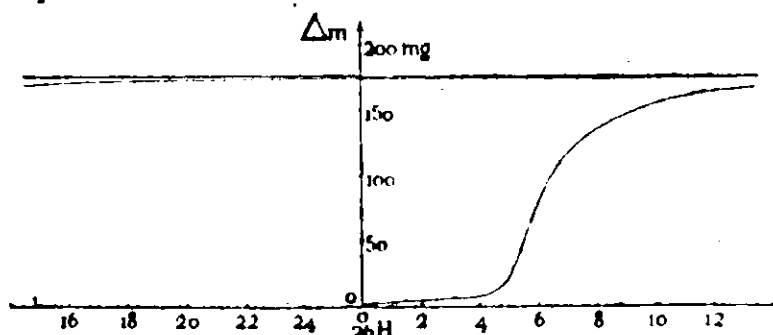


FIG. 8. — Courbe « oxydation-temps » d'un alliage inoxyidable 18/8 enregistrée à 1000°

Si tel est le rôle de la première pellicule, on peut prévoir que la *préparation de la surface et l'allure de la chauffe* jouent des rôles essentiels dans la marche de l'oxydation sèche. Les trois courbes de la figure 9 le montrent clairement. Elles ont été obtenues avec des fils d'un alliage à 20 0/0 Ni et 20 0/0 Cr étudiés à 1050° à l'air.

La courbe 1 concerne des fils nettoyés au papier émeri fin, dégraissés au trichloroéthylène, et introduits dans le four chaud. Les fils auxquels correspond la courbe 3 ont subi la même préparation, mais ils ont été introduits dans le four froid et chauffés progressivement. Enfin, les fils qui ont donné la courbe 2 ont été décapés dans l'acide chlorhydrique pur à 60°, soigneusement rincés, séchés et introduits dans le four chaud.

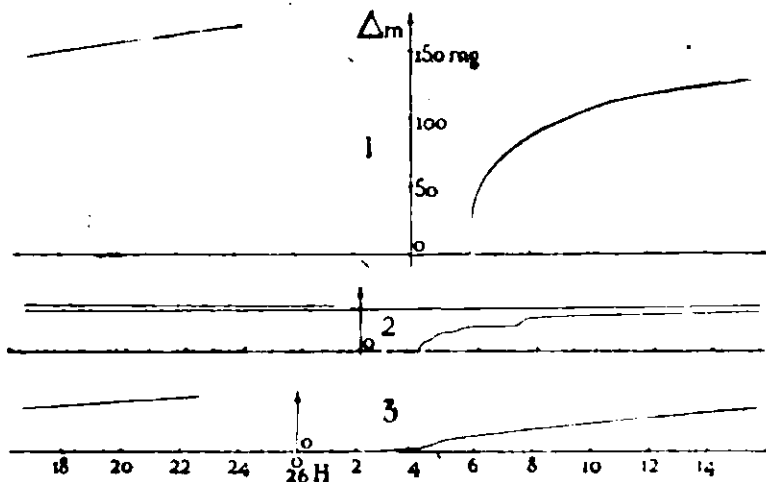


FIG. 9. — Courbe « oxydation-temps » enregistrée à 1050° avec des fils d'alliages à 20 0/0 Ni et 20 0/0 Cr, ayant subi des préparations différentes ou chauffés à des allures différentes

L'extrême discordance de ces trois courbes souligne la complexité des phénomènes : l'oxydation par tranches plates s'ajoute en effet à la pénétration d'oxygène par les joints des grains, et de toute évidence cette dernière action dépend beaucoup du mode de décapage.

De longues recherches sont encore nécessaires pour éclairer le difficile et important problème de la formation d'une pellicule protectrice à la surface des alliages inoxydables au nickel et au chrome : le programme des essais est tracé, et nous espérons que la thermobalance, qui s'est révélée un appareil sensible, fidèle et pratique, nous permettra de le mener à bien.

(1) PORTEVIN, PRETET et JOLIVET, *Revue de métallurgie*, 1934, p. 101. « Méthodes d'études de la corrosion des métaux et alliages par les gaz à température élevée et leurs applications ». On trouvera à la fin de ce mémoire (p. 235) une bibliographie très complète de la corrosion sèche.

(2) G. VALENSI, « Cinétique de l'oxydation des fils métalliques ». *C. R.*, 1935, 201, 602.

(3) A. KAUPKOWSKI et J. JASZCZUROWSKI, « Vitesse d'oxydation des métaux à température élevée ». Congrès international des Mines, de la Métallurgie et de la Géologie appliquée Paris, octobre 1935.

N° 10. — Sur la nature du potentiel d'oxydo-réduction dans les solutions complexes. Cas du système ferricyanure-ferrocyanure; par Mlle Denias BÉZIER (19.5.43).

Il est montré dans cette étude que le potentiel d'une solution de ferricyanure n'est pas relié, ainsi qu'on le pense généralement, à la concentration des ions ferriques présents dans la solution; il est d'ailleurs vraisemblable qu'une solution de ferricyanure ne contient pas d'ions ferriques en équilibre avec les ions complexes.

Les courbes du potentiel d'oxydo-réduction du ferricyanure, du ferrocyanure, et de leur mélange ont été tracées en fonction du pH.

Il est montré que l'élévation du potentiel constatée en milieu acide ne peut pas être attribuée seulement à la disparition des ions ferrocyanhydriques, due à la faiblesse de la dernière acidité de l'acide correspondant.

L'étude des complexes par le potentiel d'oxydo-réduction.

La mesure des potentiels d'oxydo-réduction a été utilisée par de nombreux auteurs pour l'étude des complexes. Les cas qui ont été étudiés se ramènent à deux types :

Premier cas. — Potentiel d'une électrode inattaquable dans une solution contenant deux ions d'un même métal à des valences différentes.

On sait que ce potentiel est donné par la formule :

$$(1) \quad E = E_0 + \frac{0,06}{n} \log. \frac{[Me^{(n+x)+}]}{[Me^{x+}]}$$

Où $[Me^{(n+x)+}]$ et $[Me^{x+}]$ représentent les concentrations des deux ions dont les valences sont respectivement $n+x$ et x . (Pour être rigoureusement exacte, la formule devrait comporter les activités des ions au lieu de leurs concentrations, mais en première approximation, nous pouvons conserver la forme ci-dessus.)

Si on mesure la valeur du potentiel d'une solution contenant les deux ions à des concentrations connues, puis qu'on mesure la nouvelle valeur du potentiel dans une solution contenant les ions à l'état de complexes, on pourra déduire de cette deuxième mesure la valeur du rapport :

$$\frac{[Me^{(n+x)+}]}{[Me^{x+}]}$$

dans la solution complexe.

D'où on déduit la stabilité relative des deux complexes.

Second cas. — Potentiel d'une électrode métallique dans une solution des ions du même métal.

Le potentiel d'une telle électrode est donné par la formule :

$$(2) \quad E = E_0 + \frac{0,06}{n} \log. [Me^{n+}]$$

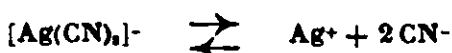
Si on mesure le potentiel d'une électrode du métal voulu dans une solution qui contient l'ion métallique à l'état de complexe, on en déduit la valeur de $[Me^{n+}]$, d'où une mesure de la stabilité du complexe.

Critique de ces méthodes.

1° Dans le premier cas, on ne détermine que la stabilité relative des deux complexes, ce qui est beaucoup moins important que de connaître leurs stabilités absolues. Des auteurs admettent parfois que l'un des deux ions ne donne pas de complexe, ce qui permet de calculer la stabilité de celui de l'autre ion. Cette façon de faire est arbitraire, car il est difficile de prouver qu'un certain ion n'est pas engagé dans un complexe, même peu stable;

2° Dans les deux cas, les méthodes utilisées reposent sur deux hypothèses, que de nombreux auteurs paraissent considérer comme évidentes, alors que notre but sera de montrer qu'elles sont inexactes, au moins dans certains cas. Ces hypothèses sont les suivantes :

a) Tout complexe est partiellement dissocié en ses ions composants. Par exemple, une solution d'argentocyanure contient des ions $[Ag(CN)_2]^-$ dont un certain nombre est dissocié suivant :



b) Seuls, les ions métalliques simples sont capables d'agir dans l'établissement du potentiel. Ainsi, dans la solution d'argentocyanure, le potentiel sera déterminé

uniquement par les ions Ag^+ , qui, d'après l'hypothèse précédente, sont toujours présents, si faible que soit leur concentration; et les ions complexes n'ont aucune action sur le potentiel. Cette idée a été exprimée par Peters (1) dans son célèbre mémoire sur le potentiel des solutions fer ferreux-fer ferrique, mais sans qu'il en donne de preuve expérimentale. Depuis, elle a été reprise par de nombreux auteurs, d'autant plus facilement qu'elle est commode, et qu'elle permet d'expliquer qualitativement un assez grand nombre de résultats.

Cependant, quelques auteurs, parmi lesquels nous citerons surtout Haber (2) ont mis en doute que le potentiel des solutions de complexes très stables corresponde réellement à la concentration des ions métalliques libres dans la solution et même que ces solutions contiennent des ions métalliques libres. Haber a montré, dans le cas d'une solution d'argentocyanure, dont on mesure le potentiel au moyen d'une électrode d'argent, que la valeur trouvée pour le potentiel correspond à une concentration en ions argent si faible qu'elle n'a plus aucune signification physique.

Si nous envisageons une solution d'un ion métallique, engagé dans une combinaison complexe, nous trouvons, pour le potentiel de cette solution, trois cas possibles. (Il restera ensuite à déterminer expérimentalement s'ils se rencontrent tous dans la pratique.) Ces trois cas sont les suivants :

1° L'ion complexe, partiellement dissocié, est en équilibre avec l'ion métallique simple. Ce dernier seul intervient dans l'établissement du potentiel, qui est donc donné par une formule telle que (1) ou (2);

2° L'ion complexe est de même en équilibre avec l'ion simple, mais le potentiel indiqué par l'électrode n'est plus celui de l'ion simple; c'est celui d'un nouveau système oxydant, ou réducteur, qui n'est autre que le complexe lui-même. On conçoit que, dans certains cas, lorsque le complexe et l'ion métallique simple sont tous deux présents à des concentrations notables, le potentiel pourra être influencé par les deux à la fois, et par conséquent ne s'exprimera plus par une loi simple, en fonction seulement de la concentration de l'un ou l'autre ion;

3° L'ion complexe est parfaitement stable, il n'est pas en équilibre avec les ions simples qui le composent. Alors, dans une solution qui contiendra ce système à l'état pur, le potentiel sera naturellement celui du système entièrement indépendant que constitue ce complexe, et il n'aura aucune relation avec le potentiel des solutions du métal qui constitue l'atome central du dit complexe.

De ces trois cas, le premier est seul envisagé lorsqu'on raisonne de la manière classique que nous avons exposée au début de ce paragraphe. Nous pensons avoir rencontré du deuxième cas des exemples que nous étudierons plus tard. Enfin, nous allons montrer dans l'étude qui suit que le troisième cas est illustré par l'exemple du ferricyanure.

L'étude des sels ferriques et de leurs complexes au moyen des potentiels séparés.

Nous avons montré dans une précédente publication (3) qu'une solution de fer ferrique contenant suffisamment peu de fer ferreux, possède un potentiel d'oxydo-réduction bien défini, reproductible, et qui ne dépend pas de la proportion du fer ferreux présent, s'il en est. Il est donc incorrect de dire, comme on le fait souvent, qu'une solution ferrique peut prendre un potentiel aussi élevé que l'on veut, à condition que l'on rende assez faible, la quantité de fer ferreux qu'elle contient; nos expériences ont prouvé, au contraire, que le potentiel d'une solution ferrique ne peut s'élever au-dessus d'une certaine valeur, que nous appellerons potentiel séparé de la solution ferrique, et qui ne dépend que de la concentration, ou plutôt de l'activité, de l'ion ferrique dans la solution. Ce potentiel séparé est donc, pour une concentration donnée, une constante caractéristique du système du fer ferrique, au même titre que le potentiel normal l'est pour le système fer ferreux-fer ferrique.

L'expression du potentiel séparé du fer ferrique est :

$$(3) \quad E = E_0 + 0,06 \log.[\text{Fe}^{+++}] \quad \text{où} \quad E_0 = 1,01 \text{ v}$$

(Dans tout cet article, les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode normale d'hydrogène.)

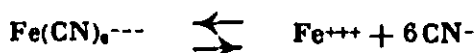
Si nous considérons une certaine solution ferrique, nous constatons que le pH de précipitation de l'hydroxyde ferrique est d'autant plus acide que la solution est plus concentrée, et qu'il varie linéairement avec le log. de la concentration. Donc, d'après la formule (3), ce pH varie linéairement avec le potentiel de la solution. Si nous considérons deux axes de coordonnées, dans un plan, l'un d'eux figurant les potentiels, l'autre, les pH (voir figure), nous pouvons, à toute solution ferrique, faire correspondre un point de ce plan; en particulier, si nous considérons une solution à l'état de précipitation commençante, le lieu des points représentatifs de telles solutions est une droite, que nous appellerons droite de précipitation de

l'hydroxyde. Tous les points situés au-dessous de cette droite correspondent à des solutions dont le pH est inférieur à leur pH de précipitation; au contraire, tous les points situés au-dessus de cette droite correspondraient à des solutions dont le pH serait supérieur à leur pH de précipitation, c'est dire que de telles solutions ne peuvent pas exister dans la réalité. Donc, si nous considérons une solution ferrique, elle est toujours représentée, dans le plan que nous venons de définir, par un point situé au-dessous de la droite de précipitation. Si nous faisons croître progressivement le pH de cette solution, le potentiel reste constant, puisqu'il ne dépend que de la concentration en ion ferrique; le point figuratif décrit donc une parallèle à l'axe des pH . Puis, au moment où cette droite rejoint la droite de précipitation, la précipitation de l'hydroxyde commence; la concentration des ions ferriques diminue alors, donc le potentiel décroît, et, comme à chaque instant la solution est saturée par rapport aux ions ferriques, le point figuratif de l'état de la solution décrit la portion de la droite de précipitation qui se trouve au-dessous du point de rencontre des deux droites. Toutes ces considérations sont parfaitement vérifiées par l'expérience.

Prenons maintenant une solution dans laquelle l'ion ferrique est, au moins partiellement, à l'état de complexe. D'après la conception classique que nous avons exposée plus haut, la solution aurait un certain potentiel, qui serait déterminé uniquement par la concentration des ions ferriques présents en solution, à la faveur de la dissociation partielle du complexe. S'il en est ainsi, tout ce que nous venons de dire à propos des solutions ferriques doit s'appliquer à cette solution; et en particulier, si nous faisons varier son pH , nous devons avoir la précipitation à partir du moment où la courbe figurative de l'état de ce système rejoint la droite de précipitation. A partir de ce moment, la courbe représentative doit se confondre avec la droite de précipitation. Mais s'il arrive, au contraire, que la courbe figurative du système considéré coupe la droite de précipitation pour se continuer au-dessus de celle-ci, on peut alors affirmer que le potentiel qu'on mesure n'est pas celui des ions ferriques présents en solution. En effet, la valeur obtenue pour le potentiel devrait correspondre à une certaine concentration c , en ion ferrique, donc à un certain pH de précipitation pH_c . Le fait que le pH de précipitation réel est plus élevé que pH_c prouve que la concentration des ions ferriques est en réalité plus faible que la valeur du potentiel semblerait l'indiquer. On peut concevoir que, dans d'autres cas, la précipitation aurait lieu avant que la courbe figurative ait rencontré la droite de précipitation, cela signifierait alors que la concentration en ion ferrique est plus élevée que ne l'indique la valeur du potentiel. Dans les deux cas, la conclusion est la même, savoir que le potentiel mesuré n'est pas celui de l'ion ferrique, mais bien celui du complexe présent. Nous n'avons pas rencontré encore d'exemple du second cas; par contre, nous allons montrer que le cas du ferricyanure illustre le premier avec la plus grande netteté.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous avons étudié, en fonction du pH , le potentiel du ferricyanure, afin d'illustrer les considérations précédentes. Nous nous sommes demandé si on peut considérer que ce complexe est en équilibre avec les ions simples qui le composent, suivant :



ou bien s'il doit être considéré comme parfaitement stable.

Accessoirement, nous avons complété ce travail par l'étude des potentiels du ferrocyanure, et du mélange ferricyanure-ferrocyanure; et nous avons examiné la question de savoir si la notion de potentiel séparé s'applique au ferricyanure et au ferrocyanure.

1° Courbes du potentiel en fonction du pH .

Nous avons déterminé en fonction du pH les potentiels des solutions suivantes :

Ferricyanure de potassium M/10;

Ferrocyanure de potassium M/10;

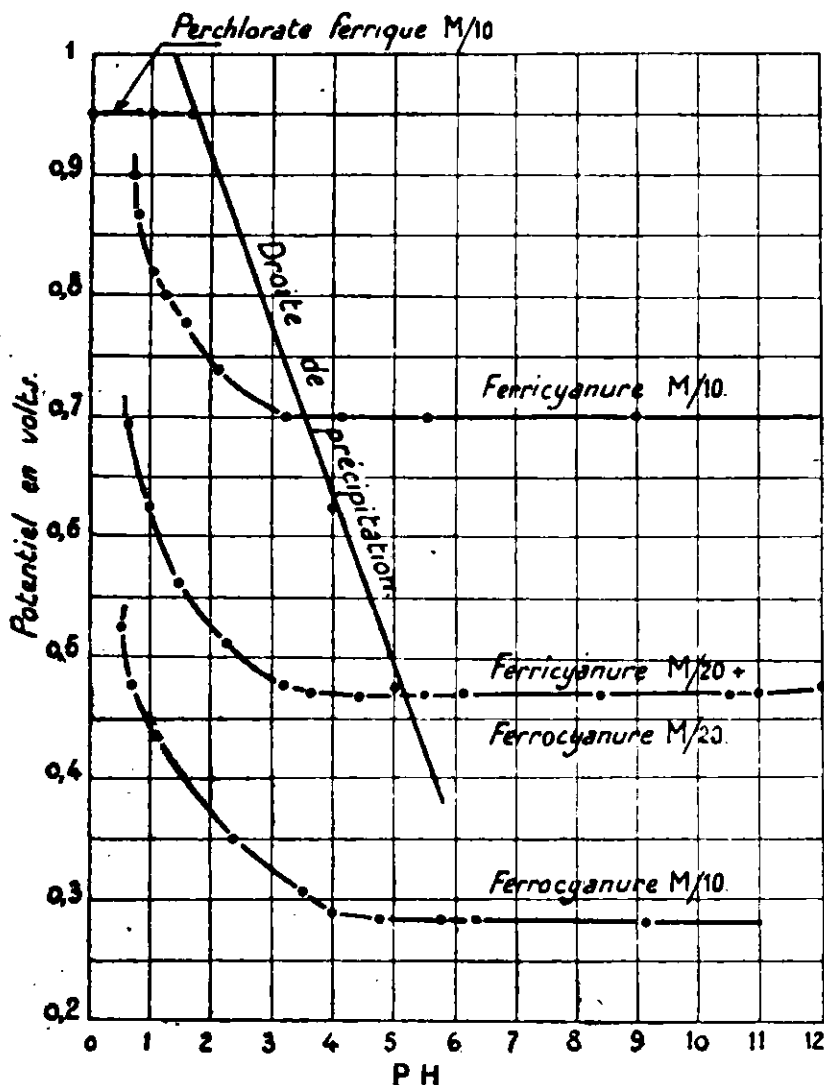
Ferricyanure M/20 + ferrocyanure M/20.

Les résultats sont donnés sur la figure, où nous avons aussi fait figurer la droite de précipitation de l'hydroxyde ferrique, et, à titre d'exemple, la courbe du potentiel d'une solution de perchlorate ferrique M/10.

La détermination des pH et des potentiels est faite suivant la technique que nous avons décrite dans notre précédent mémoire (3).

En ce qui concerne les solutions de ferricyanure et de ferrocyanure purs, les

mesures ont présenté quelque difficulté. Des résultats reproductibles n'étaient obtenus qu'à condition de nettoyer souvent l'électrode de platine au papier abrasif et de faire la mesure peu de temps après avoir plongé l'électrode dans la solution.



2° Le potentiel des solutions de ferricyanure est-il donné par les ions ferriques présents.

Considérons sur la figure les positions respectives de la droite de précipitation de l'hydroxyde ferrique, et de la courbe du potentiel du ferricyanure en fonction du pH. Nous constatons qu'elles se coupent, la courbe du ferricyanure passant au-dessus de la droite de précipitation à un pH égal à 3,5 environ. Ceci prouve que le potentiel de la solution de ferricyanure n'est pas celui des ions ferriques présents en solution, s'il en est, mais bien celui d'un système entièrement différent, qui est le ferricyanure lui-même. En effet, le potentiel de 0,70 v que nous trouvons pour la solution de ferricyanure correspondrait à un complexe assez peu stable, laissant en solution des ions ferriques à la concentration 10^{-4} ion g/l environ, et qui serait détruit par précipitation de l'hydroxyde ferrique dès pH 3,5. Ou bien encore le ferricyanure étant stable jusqu'à un pH très alcalin, il laisse en solution des ions ferriques à une concentration extrêmement faible, et par conséquent son potentiel devrait être très bas.

3° Les ferricyanure et ferrocyanure sont-ils en équilibre avec leurs ions simples.

Les ions qui peuvent se trouver en équilibre avec les ions ferri- et ferrocyanure sont : Fe^{+++} , Fe^{++} et CN^- .

En milieu alcalin, les ions Fe^{+++} et Fe^{++} tendent à se combiner aux ions OH^- , pour donner des précipités d'hydroxydes. En milieu acide, les ions CN^- tendent à se combiner aux ions H^+ pour donner des molécules d'acide cyanhydrique. Donc, si ces deux complexes sont en équilibre avec les ions simples qui les composent, il est possible qu'on arrive à se placer en milieu assez acide, ou assez alcalin pour

que les ions disparaissent par l'une ou l'autre de ces réactions, ce qui entraînerait la destruction du complexe.

Or, l'expérience montre que le ferri- et le ferrocyanure n'ont encore subi aucune décomposition appréciable en milieu de soude 10 N et en milieu d'acide 5 N. En effet, dans le premier cas, on ne voit ni précipité, ni changement d'aspect de la solution et le potentiel a, à très peu près, la même valeur qu'en milieu neutre; dans le second cas, la recherche des ions ferriques au sulfocyanure, et celle des ions ferreux à l'o-phénantroline sont négatives.

Cherchons maintenant quelle doit être la concentration des ions ferriques libres, pour rendre compte du fait que le ferricyanure est encore stable en milieu de soude normale, par exemple. Le produit de solubilité de l'hydroxyde est environ :

$$[\text{Fe}^{+++}].[\text{OH}]^3 = 10^{-37}$$

En milieu de soude normale, $[\text{OH}] = 1$, et comme l'hydroxyde ferrique ne précipite pas encore, c'est qu'on a :

$$[\text{Fe}^{+++}] < 10^{-37} = 1 \text{ ion vrai dans } 10^{14} \text{ litres}$$

Cette valeur n'a évidemment aucune signification physique, cela revient à dire que la solution de ferricyanure ne contient pas d'ions ferriques libres.

Dans le cas du ferrocyanure, le produit de solubilité de l'hydroxyde étant beaucoup moins faible (environ 10^{-14}), on n'arrive pas à un résultat aussi absurde, mais étant donnée l'analogie des deux sels, il est vraisemblable qu'il se comporte comme le ferricyanure.

Ces conclusions sont en accord avec des travaux récents, faits par la méthode des indicateurs radioactifs, et qui ont montré qu'au sein d'une solution, il n'y a pas échange entre des ions ferriques et les atomes de fer du ferricyanure, non plus qu'entre des ions ferreux et les atomes de fer du ferrocyanure; ce qui revient à dire qu'il n'y a pas équilibre entre ces complexes et les ions simples qui leur correspondent (9).

4° Peut-on obtenir les potentiels séparés du ferri- et du ferrocyanure.

a) *Etude de la loi de dilution.* — Un mélange de ferri- et de ferrocyanure a un potentiel qui est exprimé par :

$$(4) E = E_0 + 0,06 \log. \frac{(\text{Fe}(\text{CN})_6^{---})}{(\text{Fe}(\text{CN})_6^{----})} = E_0 + 0,06 \log \frac{f_i [\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}]}{f_o [\text{Fe}(\text{CN})_6^{----}]}$$

Expression dans laquelle on désigne par :

$(\text{Fe}(\text{CN})_6^{---})$ et $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{----})$ les activités des deux ions.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}]$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{----}]$ leurs concentrations.

f_i et f_o leurs coefficients d'activité.

Nous pouvons convenir de conserver constant le rapport des concentrations, d'où :

$$(5) E = C + 0,06 \log. \frac{f_i}{f_o}$$

Lorsqu'on dilue une telle solution, f_i et f_o varient, et la loi de Debye et Hückel permet de prévoir dans quel sens varie le potentiel, au moins pour les solutions pas trop concentrées. En effet, d'après la formule connue, on a, à la limite :

$$-\log. f = 0,5 Z^2 \sqrt{\mu}$$

où z est la valence de l'ion considéré, et μ la force ionique de la solution.

Donc, lorsque la dilution augmente, f croît d'autant plus vite que la valence est plus élevée; dans le cas de l'équation (5), E décroît lorsque la dilution augmente. C'est bien ce que montre l'expérience de nombreux auteurs, que nous avons aisément contrôlée.

Considérons maintenant des solutions de ferri- et de ferrocyanure aussi pures que possible. De deux choses l'une; ou bien leur potentiel est toujours donné par la formule (4), ainsi que le veut la théorie classique et alors le potentiel de toutes deux doit décroître par dilution; ou bien on peut séparer leurs potentiels, c'est-à-dire que l'ion présent en très faible quantité cesse d'agir sur le potentiel, comme c'est le cas pour l'ion ferreux dans les solutions ferriques pratiquement pures. Dans ce second cas, les potentiels des deux solutions s'exprimeraient respectivement par :

$$(6) E = E_i + 0,06 \log. (\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}) = E_i + 0,06 \log. f_i [\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}]$$

$$(7) E = E_o - 0,06 \log. (\text{Fe}(\text{CN})_6^{----}) = E_o - 0,06 \log. f_o [\text{Fe}(\text{CN})_6^{----}]$$

Dans les deux cas l'effet dû à la variation de f est petit devant celui qui est dû à la variation de la concentration. Donc, dans le cas du ferricyanure, le potentiel doit décroître par dilution; et il doit croître dans le cas du ferrocyanure.

Les résultats que nous avons obtenus expérimentalement sont rassemblés dans le tableau ci-dessous, où c désigne la concentration du sel dans les deux premiers cas, et la concentration totale dans le cas du mélange équimoléculaire :

ions c g./litre	Ferri	E volts Ferro	Ferri + Ferro
0,1	0,70	0,29	0,47
0,01	0,60	0,32	0,48
0,001	0,55	0,38	0,42
0,0001	—	0,44	—

Dans le cas du ferrocyanure, on voit que la loi (7) est suivie d'une manière très satisfaisante; donc dans les solutions pures de ferrocyanure le potentiel est indépendant de la concentration du ferricyanure qui pourrait être présent. Dans le cas du ferricyanure, au contraire, il est impossible de conclure d'une façon certaine, puisque le sens de variation du potentiel avec la dilution est toujours le même, que la solution suive la loi (4) ou la loi (6).

b) *Etude de l'élévation de potentiel en milieu acide.* — On voit sur la figure que les potentiels s'élèvent notablement en milieu acide; c'est d'ailleurs un fait bien connu. Il a été signalé en premier par Fredenhagen (4), mais c'est Kolthoff (6) qui en a donné la première explication vraisemblable, en l'attribuant à la disparition des ions ferrocyanhydriques, qui se recombinaient aux ions H^+ , suivant :



Nous avons tracé les courbes de titrage des solutions de ferri- et de ferrocyanure par une solution d'acide fort, et nous avons trouvé les résultats déjà connus, savoir que l'acide ferricyanhydrique est fort (8) et que l'acide ferrocyanhydrique est faible, au moins par sa quatrième acidité.

Nous avons pu calculer la quatrième constante d'acidité de cet acide par la méthode simple suivante : si, à une solution contenant c ions g de ferrocyanure, on ajoute une quantité d'un acide fort correspondant à x ions g d'hydrogène; pratiquement tous les ions H^+ introduits se combinent à des ions ferrocyanure pour donner des ions $HFe(CN)_6^{3-}$; on connaît donc les concentrations suivantes :

$$[HFe(CN)_6^{3-}] = x \quad [Fe(CN)_6^{4-}] = c - x$$

D'autre part, la concentration des ions H^+ a été déterminée par mesure du pH à l'électrode de verre. On a donc tous les éléments voulus pour calculer la constante d'acidité :

$$(8) \quad \frac{[Fe(CN)_6^{4-}].[H^+]}{[HFe(CN)_6^{3-}]} = K$$

Nous avons trouvé ainsi des valeurs de K comprises entre 6.10^{-4} et 12.10^{-4} ; alors que Kolthoff (6) par la même méthode (mais en déterminant les pH colorimétriquement) avait trouvé des valeurs comprises entre 6.10^{-4} et 10.10^{-4} . Ces valeurs ne sont évidemment qu'approchées, puisqu'on a considéré les concentrations des ions au lieu de leurs activités.

Quoiqu'il en soit, nous voyons que la disparition des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ peut expliquer qualitativement l'élévation du potentiel en milieu acide, encore faut-il admettre que les ions $Fe(CN)_6^{4-}$ ont une action sur le potentiel, et que les ions $HFe(CN)_6^{3-}$ n'en ont aucune, ce qui ne nous apparaît pas comme évident. Mais, même en admettant ceci, nous allons montrer que l'élévation du potentiel des solutions contenant du ferrocyanure, en milieu acide, est trop grande pour pouvoir être expliquée seulement par cet effet.

1° En effet, admettons que le potentiel de la solution considérée est donné par :

$$E = E_0 + 0,06 \log. \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

Pour une solution donnée, la concentration du ferricyanure est une constante, d'où :

$$E = C - 0,06 \log. [Fe(CN)_6^{3-}]$$

En remplaçant $[Fe(CN)_6^{3-}]$ par sa valeur tirée de la relation (8); et en remarquant que $[HFe(CN)_6^{3-}]$ est pratiquement constant lorsque le milieu est assez acide, on a :

$$E = C' + 0,06 \log. [H^+] = C' - 0,06 pH$$

La courbe du potentiel en fonction du pH devrait donc suivre cette loi; or, on constate que le potentiel s'élève beaucoup plus rapidement qu'elle ne le prévoit. On a donné pour rendre compte du phénomène les formules empiriques suivantes :

$$E = E_0 + 0,06 \log.[H^+]^2 \quad (E. \text{ Müller}) \quad (5)$$

$$E = E_0 + 0,06 \log.[H^+]^{2,22} \quad (\text{Kolthoff}) \quad (6)$$

Kolthoff (7) ne s'en est pas moins servi du phénomène de l'élévation de potentiel en milieu acide pour calculer la constante de l'acide ferrocyanhydrique. Il est évident d'après ce que nous venons de dire, que la valeur trouvée ne saurait être une constante que dans un domaine de pH très restreint. Kolthoff, en effet, n'a calculé de valeurs qu'entre les pH 2,2 et 3,9; encore ne sont-elles constantes qu'entre 3,4 et 3,9. De plus, la valeur qu'il trouve, $5,7 \cdot 10^{-2}$ est en désaccord avec les valeurs trouvées par la méthode du titrage acidimétrique; or, c'est cette dernière qui est certainement la plus sûre, puisqu'elle ne fait appel à aucune espèce d'hypothèse.

2° D'autre part, si nous considérons les trois courbes de la figure, nous voyons que celle qui se rapporte au ferrocyanure pur s'élève au-dessus du niveau de celle du mélange équimoléculaire, et que cette dernière à son tour s'élève au niveau de la courbe du ferricyanure pur. Cela signifierait, dans le premier cas par exemple, qu'il a disparu tant d'ions ferrocyanure, que leur concentration est devenue notablement plus faible que celle des ions ferricyanure présents, alors que la solution est pratiquement exempte de ces derniers. On ne s'expliquerait pas, dans ce cas, que des ions présents à de si faibles concentrations puissent encore donner un potentiel bien défini.

Remarquons d'ailleurs que, s'il en était ainsi, on devrait cesser d'obtenir les réactions de l'ion ferrocyanhydrique, puisque la recombinaison de cet ion avec les ions H^+ devrait détruire les complexes et composés insolubles formés en milieu neutre. Or, il n'en est rien; la formation de bleu de Prusse, par exemple, est obtenue en milieu très acide avec exactement la même intensité qu'en milieu neutre. Ainsi, une solution de ferrocyanure M/10, en milieu acide concentré, a un potentiel de 0,55 v, ce qui correspondrait à une concentration en ions ferrocyanhydriques inférieure à 10^{-6} ; avec une solution ferrique M/1000, on obtient une coloration bleue très nette, alors que la même solution ferrique, avec une solution de ferrocyanure diluée à la concentration 10^{-6} , ne donne aucune coloration.

En résumé, il est vraisemblable que la recombinaison de l'acide ferrocyanhydrique ne peut pas suffire à expliquer seule l'élévation de potentiel des solutions de ferrocyanure en milieu acide.

Mais d'autre part, de l'identité d'allure entre les trois courbes, il ressort que la solution pratiquement pure de ferricyanure se comporte comme si elle contenait encore assez de ferrocyanure pour que celui-ci influe sur le potentiel.

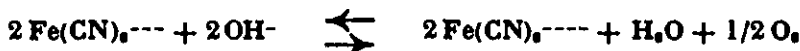
c) *Influence d'un excès d'ions ferriques sur le potentiel des solutions de ferricyanure.* — Lorsqu'on ajoute des ions ferriques à une solution de ferricyanure, on constate que le potentiel devient très élevé. Nous donnons ici quelques résultats, relatifs à une solution de ferricyanure de concentration 0,1 mol. g/l, contenant du fer ferrique à la concentration c. Il faut remarquer que le pH est rendu plus acide par l'addition de la solution ferrique, de sorte qu'une partie, mais une faible partie seulement de l'élévation de potentiel, doit être attribuée à l'abaissement du pH.

c ions g/l	pH	E volts
0	5,4	0,70
10^{-4}	4,15	0,81
10^{-3}	3,4	0,91
10^{-2}	2,7	0,98
0,05	2,2	1,09

L'explication, qui semble la plus naturelle, de ce fait, est que le peu de ferrocyanure présent disparaît à l'état de ferrocyanure ferrique, ce qui se traduit par une élévation du potentiel.

d) *Conclusion.* — Des différents phénomènes étudiés, il ressort que le ferrocyanure peut vraisemblablement être obtenu assez pur pour qu'on puisse avoir un potentiel séparé de cet ion. Dans le cas du ferricyanure, il semble que le ferrocyanure continue à influencer, puisque l'intervention des facteurs qui pourraient diminuer sa concentration (abaissement du pH, addition d'ions ferriques) a pour effet d'élever le potentiel.

Ceci n'est d'ailleurs pas étonnant, car on sait que le ferricyanure et le ferrocyanure se transforment aisément l'un dans l'autre, même sans autre action que celle de l'oxygène de l'air, et des ions de l'eau. On a, par exemple, la réaction :



Donc, même si, par cristallisation, on obtient un ferriocyanure très pur, il pourra, sitôt mis en solution, donner du ferrocyanure en quantité suffisante pour influencer sur le potentiel.

Mais ceci n'influe en rien sur la conclusion que nous avons tirée des positions relatives de la courbe du potentiel du ferricyanure; et de la droite de précipitation de l'hydroxyde ferrique. En effet, le ferrocyanure présent dans la solution, s'il y en a, a pour effet d'abaisser le potentiel; la véritable courbe du potentiel du ferricyanure pur serait alors au-dessus de celle que nous donnons, elle couperait donc la droite de précipitation de l'hydroxyde à un pH encore plus bas que 3,5, ce qui ne fait que renforcer les conclusions auxquelles nous sommes arrivée.

Sur l'étude des complexes par le potentiel d'oxydo-réduction: (1) R. PETERS, *Z. phys. Chem.*, 1898, 26, 193. — Voir encore entre autres: J. F. SPENCER et R. ABEGO, *Z. anorg. Chem.*, 1905, 44, 379; S. LABENDZINSKI et R. ABEGO, *Z. Elektroch.*, 1904, 10, 77; L. MICHAELIS et E. FRIEDHEIM, *Journ. biol. Chem.*, 1931, 91, 343.

Sur le potentiel des complexes très stables: (2) F. HAER, *Z. Elektroch.*, 1904, 10, 433 et 773; G. BODLANDER, *Z. Elektroch.*, 1904, 10, 604; R. ABEGO, *Z. Elektroch.*, 1904, 10, 607; S. GLASSTONE, *J. chem. Soc. London*, 1929, p. 690.

Sur le potentiel des solutions ferriques pures: (3) D. BÉZIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1943 [5], 10, 329.

Sur le potentiel du système ferri-ferrocyanure: SCHAUM, *Z. Elektroch.*, 1899, 6, 316; (4) C. FREDENHAGEN, *Z. anorg. Chem.*, 1902, 29, 396; K. SCHAUM et R. V. der LINDE, *Z. Elektroch.*, 1903, 9, 407; E. P. SCHOCH, *J. am. chem. Soc.*, 1904, 26, 1422; G. N. LEWIS et L. W. SARGENT, *J. am. chem. Soc.*, 1909, 31, 355. — (5) E. MULLER, *Z. phys. Chem.*, 1914, 88, 46; E. P. SCHOCH et W. A. FELSING, *J. am. chem. Soc.*, 1916, 38, 1928; G. A. LINHART, *J. Am. chem. Soc.*, 1917, 39, 615. — (6) I. M. KOLTHOFF, *Z. anorg. Chem.*, 1920, 116, 143; K. MASAKI et T. IKKATAI, *J. chem. Soc. Japan*, 1932, 7, 236 — (7) I. M. KOLTHOFF et W. J. TOMSICEK, *J. phys. Chem.*, 1935, 39, 945 et 955.

Sur le titrage acidimétrique du ferricyanure: (8) J. BRIGANDO, *C. B.*, 1939, 808, 197.

Sur les indicateurs radioactifs: (9) S. RUBEN, G. SEABORG, J. KENNEDY, *J. Applied Research.*, 1941, 12, 308.

(Laboratoire de Chimie générale
de l'École de Physique et Chimie industrielles).

N° 11. — Quelques aspects de la chimie des halogènes radioactifs artificiels; par Pierre SUE et Jacqueline BEYDON (11.5.43).

Des composés du radiobrome et du radioiode ont été traités chimiquement pour être utilisés en physique et en biologie.

Sur de faibles quantités de substance, et en des temps très courts Br^{*}Ag a été transformé en Br^{*}Na, et la synthèse de C₂H₅Br^{*} fut faite selon la réaction:



Pour 1 mgr quantité minimum de brome utilisée, la synthèse prend 40 minutes.

Avec le radioiode, I^{*}Ag et I^{*}Pd furent transformés en sels de sodium. L'iodure d'éthyle a été préparé à partir du radiolode et d'alcool en présence de phosphore.

Les radioéléments préparés artificiellement doivent le plus souvent être traités chimiquement pour être utilisés, et, l'un de nous (1) a déjà donné quelques détails sur les opérations que l'on pouvait réaliser avec le radiolode $^{131}_{53}\text{I}^*$ et le radioarsenic $^{76}_{33}\text{As}^*$. Nous voudrions indiquer dans cet article les essais que nous avons effectués sur le radiobrome et le radiolode en vue de préparer des composés utilisables en biologie et en physique.

Les opérations chimiques faites avec les radioéléments artificiels nécessitent souvent une adaptation des réactions classiques sur les éléments inactifs. C'est ainsi que nous avons été amenés à faire la synthèse de BrC₂H₅ à partir de faibles quantités de BrAg. A ces difficultés tenant à la nature du produit de départ et à sa faible masse, s'ajoute le temps limité pour la synthèse, la période du radiobrome étant de 18 minutes.

D'une manière générale, les traitements chimiques des radioéléments à période courte doivent être envisagés sous les trois aspects suivants:

Nature du produit à transformer.

Faibles quantités des corps réagissants.

Facteur temps:

Ajoutons que les composés à obtenir doivent satisfaire à certaines conditions, ce qui limite le choix. Un produit destiné à la biologie devra, en général, être soluble, stable et non toxique. Pour les recherches physiques il ne devra pas être associé à un élément lourd qui absorberait trop son rayonnement.

Les radioéléments utilisés dans ce travail ont été obtenus avec le cyclotron du Collège de France.

Traitements chimiques sur les composés du radiobrome.

1° *Transformation de Br*Ag en Br*Na.* — Le radiobrome Br^* peut être obtenu en irradiant par des neutrons lents des composés organiques tels que $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$. Libéré dans la réaction nucléaire (n, γ) il est extrait soit par l'eau, SO_2 , etc., puis précipité en BrAg. Signalons que la méthode employée pour l'iode (1) consistant à traiter IC_4H_9 irradié par SH_2 , ayant l'avantage de donner IH puis INa par neutralisation, peut être employée avec le brome et le chlore.

Il arrive souvent qu'au cours de travaux biologiques ou physiques, le radiobrome précipité en Br*Ag, doive être transformé en Br*Na.

Une des méthodes classiques consiste à effectuer la réduction par l'hydrogène vers 600° . Lu et Sugden (2) travaillant sur Br*Ag (60 mg de Br) recueillaient BrH dans une solution de HOLi , puis faisaient le dosage selon la méthode de Volhard. La durée de l'opération était de trois heures.

En reprenant cette méthode, nous avons pu abaisser à 1 h. 30, ou 2 heures le temps des manipulations. La réduction commence au moment de la fusion de BrAg soit à 420° et elle est complète en 30 minutes à 600° . L'acide bromhydrique est dosé à la soude au fur et à mesure qu'il est libéré.

La réduction par l'hydrogène naissant est trop lente et trop compliquée car il n'est plus ensuite facile de séparer BrH de l'excès d'acide et de sel de zinc.

En remarquant que les solubilités des halogénures d'argent décroissent du chlore à l'iode, nous avons un moyen d'effectuer la double décomposition.



Le BrAg à l'état granulaire ne ralentit pas la réaction qui est complète en 10 minutes de chauffage à l'ébullition avec les quantités stoechiométriques de IK. La pesée des sels BrAg et IAg donne dans deux essais : BrAg 127,7 mgrs et 282, et IAg obtenu 160 et 353,7 soit 100,2 et 100,3 0/0.

Cette méthode, plus simple et immédiate, doit donc être préférée à celle de la réduction par l'hydrogène.

2° *Préparation de micro-quantités de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}^*$.* — Ce problème a été posé à l'occasion d'études entreprises au laboratoire, par M. Berthelot sur l'isomérisation du brome radioactif. Le radiobrome donne lieu à une transformation nucléaire conduisant à la formation d'un autre radiobrome (isomérisation nucléaire). Comme il est impossible de séparer le produit initial du produit final par les méthodes chimiques habituelles, il faut faire appel au procédé Szilard et Chalmers. Le radiobrome doit donc faire partie d'une molécule où il est assez masqué. Segré-Halford et Seaborg (3) utilisèrent les premiers le radiobromure de butyl tertiaire synthétisé en saturant l'alcool butylique tertiaire par Br^*H obtenu avec Br^*Na . En même temps Don de Vault et Libby (4) séparent les isomères sur un ion BrO^- . Nous avons repris ce travail en synthétisant $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}^*$. L'opération se fait facilement sur de faibles quantités et l'on évite ainsi une trop grande dilution par $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ inactif.

Dans les premiers essais la réaction entre $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ et BrNa fut essayée. En mettant 5 g de BrNa en solution dans l'eau, avec les quantités calculées de sulfate d'éthyle, le rendement après 2 heures de distillation à une température $< 50^\circ$ n'était que de 43 0/0.

Comme nous devons travailler rapidement sur de faibles quantités nous avons pensé effectuer une réaction de double décomposition entre BrAg et $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, basée, ici encore, sur la solubilité décroissante des halogénures d'argent.



Cette méthode qui a donné toute satisfaction permettait d'obtenir rapidement l'alcoylhalogène sans passer par BrNa .

Les premiers essais effectués par chauffage au réfrigérant ascendant, avec ou sans agitation, donnèrent pour 200 mgrs de BrAg des rendements compris entre 24 et 77 0/0; la durée du chauffage s'échelonnant de 40 minutes à 2 heures.

Nous avons pu améliorer beaucoup cette méthode au point de vue de la quantité de produit et du temps. Dans les derniers essais, il a été possible de travailler sur une masse de BrAg correspondant à 1 mgr de Br et d'effectuer toutes les opérations en 40 minutes. Dans un ballon en verre épais à long col, on introduit BrAg, un gros excès de $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ et quelques gouttes d'alcool à 90° . Le tube étant scellé, le ballon est agité dans de l'eau portée à l'ébullition. En 5 à 10 minutes, la réaction est complète. Le col du ballon étant coupé, on adapte une petite colonne à distiller et l'on procède à la séparation. Le distillat est recueilli dans un tube plongeant dans un mélange réfrigérant. Dans les premiers essais faits sur des masses notables pour mesurer chimiquement les rendements de la réaction, nous trouvons pour $\text{AgBr} = 229,4$ et $100,7$ mgrs : $\text{IAg} = 284,7$ et 126 mgrs ce qui correspondait à un rendement de 96,5 et 100,5 0/0.

Toutes les difficultés, ou même l'impossibilité de déterminer le rendement sur des masses de l'ordre du mg ou moins sont évitées avec la radioactivité, méthode de choix dans un tel cas. Le rendement est calculé en mesurant l'activité du Br^*Ag utilisé et du $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}^*$ préparé. Pour des quantités de brome égales à 5,9-4,5 et 1 mgr, nous séparions le Br^*Ag précipité d'une solution de Br^*Na d'activité connue, au moyen d'un tube centrifugeur à fond mobile (5). Le précipité et le filtre sont mis à réagir dans le ballon. Le $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}^*$ formé est entraîné par de l'éther (points d'ébullition voisins). La mesure de l'activité était faite sur le mélange $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}^*$ et éther, au moyen d'un vase à liquide à parois de verre de 1/10 mm d'épaisseur, dont on connaissait le coefficient d'absorption. Le rendement moyen ainsi mesuré pour les quantités de Br ci-dessus est de 45 0/0. Dans le dernier essai fait sur 1 mgr il est de 54 0/0 et il faut considérer ces valeurs comme très bonnes pour de si faibles quantités. La durée totale des opérations est de 40 minutes.

Traitement chimique sur les composés du radioiode.

1° Transformation de I^*Ag en I^*Na . — Dans les expériences avec ce radioélément, il peut également se poser le problème de la transformation rapide de I^*Ag en iodure de sodium.

La réduction par l'hydrogène devant s'effectuer aussi lentement que pour BrAg , nous avons préféré essayer une réaction de double décomposition avec H_2S telle que :



Cette réaction étant possible car les produits de solubilités sont éloignés $\text{I}^*\text{Ag} = 1,7 \cdot 10^{-12}$, $\text{Ag}_2\text{S} = 10^{-22}$. Bien que l'état granulaire de I^*Ag ait pu être une cause d'insuccès, nous avons obtenu des résultats satisfaisants.

Si l'on chauffe l'iodure avec une solution de SH_2 à l'ébullition, la transformation n'est que de ~ 60 0/0 et il se fait une oxydation de SH_2 en SO_2H_2 qui gêne dans les titrages à la soude. En traitant l'iodure d'argent essoré sur Gooch par un excès d'une solution de SH_2 , et en écrasant les grains, on obtient par dosage de IH à la soude un rendement de 95 0/0 et par pesée de Ag_2S 95,6 0/0 (moyenne sur 4 essais).

2° Séparation de I^* d'avec Br^* et transformation de I^*Pd en I^*Na . — Cette séparation a été effectuée sur le radiolode ^{131}I produit dans un iodure d'éthyle contenant un peu de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Le radiolode séparé en I^*Pd fut transformé en sel de sodium soit pour les besoins de la biologie, soit pour éviter les absorptions des rayons β dans un élément aussi lourd que le Pd.

Dans les premiers essais nous avons essayé la double décomposition par SH_2 . A froid la réaction ne se fait pas, et, à chaud elle n'est que de 40 0/0 environ. La soude devant précipiter $\text{Pd}(\text{OH})_2$, n'agit que très incomplètement dans les proportions stœchiométriques. Avec l'hydrogène le traitement est assez long et nous n'avons obtenu dans un essai que 33 0/0 d'iode. Des résultats satisfaisants furent obtenus en décomposant I_2Pd par la chaleur.

L'iodure de palladium est précipité de la manière habituelle en milieu légèrement ClH , mais au lieu de chauffer au bain-marie 24 à 48 heures comme il est conseillé, nous le laissons seulement pendant 15 à 30 minutes. Dans ces conditions, nous avons trouvé que l'on précipitait environ 95 0/0. L'iodure essoré sur un creuset d'alundum est lavé pour éliminer ClH puis il est placé dans un tube où arrive de l'air comprimé. A la partie supérieure, un rodage porte un tube à dégagement dont l'extrémité plonge dans une solution de SH_2 , ou ce qui est beaucoup mieux dans CCl_4 (SH_2 pouvant s'oxyder). Au début du chauffage, l'eau retenue dans les pores du creuset est éliminée, puis les vapeurs d'iode apparaissent entraînées par un lent courant d'air. L'iode dosé ensuite directement ou par extraction des solutions de CCl_4 avec H_2S donne en moyenne 90 0/0 (85-92 à 95 0/0) de la quantité utilisée (de l'ordre de 5 mgrs). La décomposition demande 13 minutes en moyenne et toute l'opération 30 à 40 minutes.

Cette méthode de séparation du radiolode des autres halogènes est simple. Elle s'effectue avec un bon rendement de 92-95 0/0. et donne I^*Na en peu de temps.

3° Synthèse de IC_2H_5 à partir de INa . — L'iodure d'éthyle a été préparé en adaptant la méthode consistant à faire réagir l'iode sur l'alcool en présence de phosphore. La période de 25 minutes du radiolode ^{131}I ne permettait pas de respecter les conditions industrielles, et en particulier de laisser les produits en contact pendant 24 heures. Aussitôt le mélange effectué la synthèse était commencée.

Le radiolode de sodium était transformé en I^* (6) par action de IO_2Na en milieu chlorhydrique. Le radiolode était rassemblé par centrifugation sur une feuille de cellophane. La synthèse est faite dans un ballon de 2 cm³ comportant un ajutage latéral par lequel on introduit l'iode sur la cellophane et le phosphore, puis l'alcool et l'iode mélangés. Le produit est recueilli dans un tube à réfrigérant et permet

soit le chauffage à reflux, soit en supprimant la circulation de l'eau de faire la distillation; les vapeurs étant condensées dans un second réfrigérant incliné.

Les corps utilisés étaient dans les rapports : 10 p. d'iode, 10 ou 20 p. d'alcool et 1 p. de P. Les masses d'iode furent de 100, 51 et 11 mg. La décoloration est obtenue par chauffage au bain-marie pendant 5 à 10 minutes. La distillation est rapidement effectuée. Les petites quantités de radioiodure d'éthyle restées sur les parois sont entraînées en distillant deux fois 1 cm³ d'alcool dont le point d'ébullition 78° est légèrement supérieur à celui de IC₂H₅, égal à 72°₂.

Sur le mélange I¹³¹C₂H₅ et alcool, l'iode dosé en IAg indique un rendement de synthèse moyen de 28 0/0. Il fut aussi déterminé en connaissant l'activité de I¹³¹Na qui serait à préparer l'iode, puis en mesurant celle de IAg provenant de la décomposition de I¹³¹C₂H₅ synthétisé; on trouve alors en moyenne 20 0/0, valeur légèrement inférieure à la précédente. La durée des opérations étant de 30 minutes.

En terminant ce travail nous tenons à exprimer notre vive reconnaissance à M. le professeur Joliot pour tous les conseils qu'il nous a si aimablement donnés.

(1) P. SUE, *J. Chim. Phys.*, t. 32, N° 3-6, p. 31-45; n° 10-12, p. 123-149. — (2) LO et SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1273. — (3) SBORE, HALFORD, SEABORG, *Phys. Rev.*, 1939, 55, 321. — (4) DON de VAULT, LIBBY, *Phys. Rev.*, 1939, 55, 322. — (5) P. SUE, *J. Chim. Phys.*, 1942, 39, 85. — (6) P. SUE, *C. R.*, 1941, 312, 237.

(Laboratoire de Chimie Nucléaire,
Collège de France.)

N° 12. — Hydrolyse alcaline des soides acétiques monohalogénés; par MM. P. CRISTOL, C. BENEZECH et L. MERZER (10.5.43).

Lorsqu'on effectue l'hydrolyse des acides acétiques monohalogénés par une solution alcaline suffisamment concentrée, l'équation de décomposition obéit à la cinétique des réactions monomoléculaires irréversibles.

On peut construire pour chacun des trois acides monohalogénés (Cl, Br, I) un réseau d'hyperboles obtenues en faisant varier la concentration en soude c et le temps d'ébullition t , le produit $c.t$ restant constant. Chaque courbe correspond à un degré d'hydrolyse déterminé caractérisé par la valeur du produit $c.t$, et les coordonnées d'un point quelconque de chacune d'elles représentent la concentration en soude et le temps d'ébullition nécessaires pour obtenir l'hydrolyse correspondante.

Si on traite à l'ébullition une solution d'un acide acétique monohalogéné par une solution alcaline, il se produit une décomposition hydrolytique irréversible représentée par l'équation :



Une telle réaction est bimoléculaire et si on pose :

$$\begin{aligned} c_1 &= [\text{CH}_3\text{X-COOH}] \\ c_2 &= [\text{NaOH}] \end{aligned}$$

sa vitesse est représentée par la relation :

$$V = K.c_1.c_2$$

Toutefois, si la concentration d'une des substances réagissantes reste constante au cours de la transformation, celle-ci devient monomoléculaire.

En fait, nous avons expérimenté avec des solutions d'acide acétique monohalogéné correspondant à une concentration de 0,2 g pour 1.000 d'halogène et avec des quantités de soude telles que le rapport des concentrations $\frac{[\text{X}]}{[\text{NaOH}]}$ varie de 1/800 à 1/20.

Dans ces conditions, il est aisé de voir que la concentration en soude reste pratiquement constante au cours de la réaction comme le montre le tableau ci-dessous.

Concentration en soude		2 N	N	0,5 N	0,2 N	0,1 N	0,05 N
Variation							
du pourcentage de la quantité de soude avec	CH ₃ Cl-COOH	0,14	0,28	0,57	1,4	2,8	5,7
	CH ₃ Br-COOH	0,06	0,12	0,25	0,6	1,2	2,5
	CH ₃ I-COOH	0,04	0,02	0,01	0,4	0,2	0,1

Dans tous les cas on peut donc sensiblement admettre :

$$c_2 = [\text{NaOH}] = \text{Cte}$$

D'où :

$$V = K.c_1 = K. [\text{CH}_3\text{X-COOH}]$$

Représentons conventionnellement par 100 la quantité d'acide acétique monohalogéné présente au début de la réaction, par x le pourcentage décomposé à l'instant t , la quantité restant non décomposée à l'instant t est : 100- x . D'où la vitesse de la réaction à l'instant t :

$$V = K (100 - x)$$

Or, on sait que cette vitesse s'exprime également par la dérivée $\frac{dx}{dt}$ d'où l'équation différentielle :

$$\frac{dx}{dt} = K(100 - x)$$

qui, intégrée conduit à la relation :

$$x = 100 (1 - e^{-Kt}) \quad (1)$$

$$K = \frac{1}{t} \cdot \text{Log}_e \frac{100}{100-x} = \frac{2,32}{t} \cdot \text{Log} \frac{100}{100-x} \quad (2)$$

On peut donc expérimentalement déterminer K à chaque instant en fonction de x pourcentage d'acide acétique monohalogéné décomposé.

Conditions expérimentales d'étude.

10 cm³ d'une solution à 0,2 p. 1000 d'halogène sont additionnés d'une solution alcaline de façon que la concentration *finale* du mélange varie de 2 N à 0,05 N en négligeant la quantité de soude toujours très faible nécessaire à la neutralisation de l'acide. Le mélange est porté à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux durant des temps variables, puis exactement neutralisé par de l'acide nitrique. L'halogène existant alors sous forme d'halogénure alcalin est précipité par un excès de solution 0,02 N de NO₃Ag, puis acidifié par 1 cm³ d'acide nitrique; la matière organique (acide acétique halogéné non décomposé et acide glycolique provenant de sa décomposition partielle) est alors détruite par 1 cm³ de solution saturée de MnO₂K dont l'excès après 10 minutes de douce ébullition est éliminé par quelques parcelles de glucose ou quelques gouttes d'alcool. On a ainsi un fin précipité de ClAg aggloméré surmonté d'un liquide parfaitement limpide et incolore dans lequel l'excès de NO₃Ag est facilement titré par une solution 0,02 N de SCN NH₄ en présence d'alun de fer.

Le dosage des halogénures alcalins permet par conséquent par le procédé ci-dessus de déterminer à chaque instant le pourcentage d'acide décomposé.

Courbes d'hydrolyse $x = f(t)$ et constantes de vitesse.

Les courbes ci-dessous (graphiques 1, 2 et 3) ont été obtenues expérimentalement à partir des résultats groupés dans les tableaux 1, 2 et 3 relatifs respectivement aux acides monochloracétique, monobromacétique et moniodacétique; il est aisé de voir que leur allure correspond bien à la représentation graphique de l'équation (1). On note également que la rapidité avec laquelle on obtient l'hydrolyse totale dépend de la concentration de la solution de soude utilisée.

D'autre part, ayant à chaque instant les valeurs de x on peut en déduire au moyen de la relation (2) la constante K. Si cette formule est applicable à la réaction considérée les valeurs de K correspondant à des valeurs différentes de x, pour une concentration en soude déterminée doivent être semblables aux erreurs d'expérience près. Il est ainsi possible de déterminer pour chaque concentration en soude la valeur correspondante de la constante de vitesse.

TABLEAU I.

Hydrolyse de l'acide monochloracétique.

Normalité de la solution de soude

Temps en minutes	1		0,5		0,1	
	x exp.	x calc.	x exp.	x calc.	x exp.	x calc.
5	87,0	87,7	25,5	26,1	6,0	5,8
10	80,0	81,3	85,3	83,0	10,6	10,3
15	77,4	75,9	44,7	45,2	14,4	15,0
20	85,2	85,0	53,5	55,1	18,0	19,5
25	91,8	90,0	62,8	63,1	—	—
30	100,0	95,0	—	—	28,5	27,6
45	100,0	99,0	83,5	84,5	37,9	38,5
60	—	—	90,5	90,6	46,0	47,7
90	—	—	100,0	97,5	60,5	65,2
480	—	—	—	—	98,3	99,99

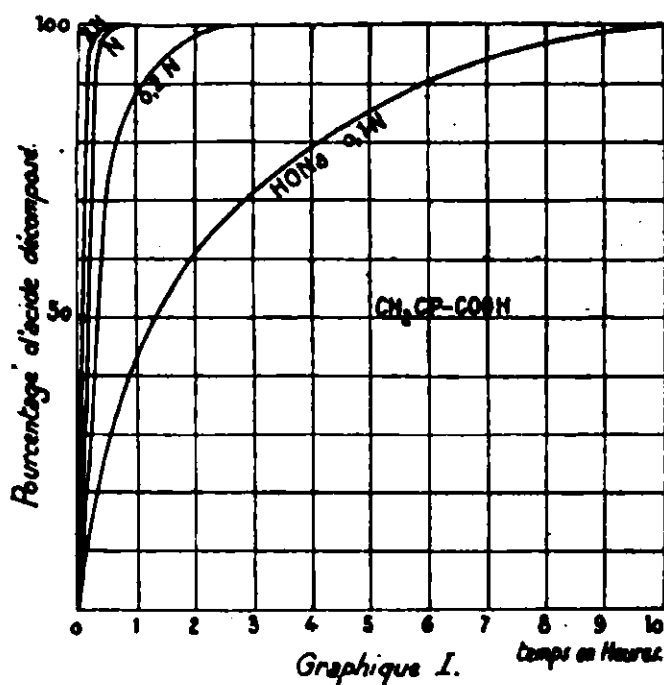


TABLEAU II.

Hydrolyse de l'acide monobromacétique.

Normalité de la solution de soude

Temps en minutes	0,5		0,2		0,1		0,05	
	x exp.	x calc.	x exp.	x calc.	x exp.	x calc.	x exp.	x calc.
1	68,4	65,6	45,0	41,4	27,0	25,0	15,2	12,5
3	96,0	96,0	77,4	79,8	56,0	57,8	33,6	34,2
5	100,0	99,5	90,0	93,1	72,2	76,3	46,0	48,7
10			100,0	99,5	91,2	94,3	69,4	73,7
15					98,4	98,6	78,4	80,0
30					100,0	99,8	98,8	98,2
45							100,0	99,7

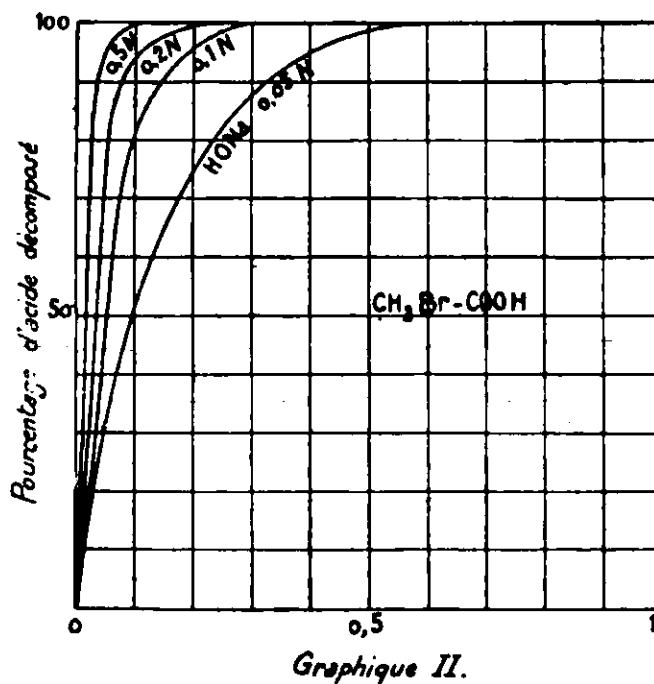
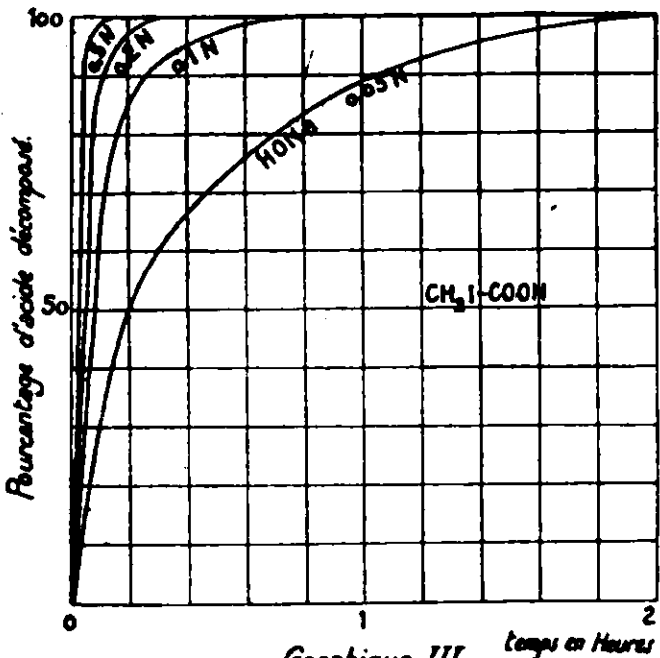


TABLEAU III.

Hydrolyse de l'acide monoiodacétique.

Temps en minutes	Normalité de la solution de soude							
	0,5		0,2		0,1		0,05	
	x exp.	x calc.	x exp.	x calc.	x exp.	x calc.	x exp.	x calc.
1	59,7	56,8	33,4	31,2	—	—	—	—
1,5	68,8	71,3	42,0	43,0	25,7	23,7	12,9	11,2
3	90,4	85,2	65,6	67,5	38,2	41,7	22,9	21,2
5	98,5	98,4	82,9	84,6	57,8	59,9	38,4	32,8
10	100,0	99,9	99,4	97,6	75,1	83,5	52,7	54,8
15			100,0	99,6	89,2	93,3	—	—
30					98,7	99,5	—	—
35					100,0	99,8	95,6	99,0
60							98,6	99,9
120							100,0	99,99



Graphique III.

Pour ne pas surcharger inutilement cet exposé nous n'indiquons dans le tableau ci-dessous que les valeurs de K obtenues en faisant les moyennes des résultats correspondant à chaque valeur de x.

	N	0,5 N	0,2 N	0,1 N	0,05 N
CH ₃ -ClCOOH	0,095	0,044	—	0,0106	—
CH ₃ -BrCOOH	—	1,08	0,54	0,29	0,135
CH ₃ -ICOOH	—	0,84	0,378	0,182	0,08

Les durées d'hydrolyse ont varié de 0 à plusieurs heures. (Voir tableaux 1, 2 et 3.)

Connaissant les valeurs de la constante K déterminées expérimentalement, x peut être calculée par l'expression :

$$x = 100 (1 - e^{-Kt})$$

c'est-à-dire :

$$x = 100 \left[1 - \text{antilog} \left(- \frac{Kt}{2,32} \right) \right]$$

d'où la possibilité de comparer les valeurs de x obtenues expérimentalement et celles ainsi calculées. La concordance en général satisfaisante entre les résultats théoriques et expérimentaux, mentionnée sur les tableaux 1, 2 et 3 constitue la preuve que les considérations théoriques qui régissent la cinétique des réactions monomoléculaires irréversibles s'appliquent à l'hydrolyse alcaline des acides acétiques monohalogénés, du moins dans les limites 2 N-0,05 N de concentration en soude.

En effet, lorsqu'on dépasse la concentration 2 N, la réaction est pratiquement instantanée et il n'est plus possible d'étudier sa cinétique; d'autre part, si au contraire on ajoute la quantité de soude juste suffisante pour neutraliser l'acide, la réaction n'obéit plus à l'équation (1). Ce fait ne saurait nous surprendre car la concentration en soude ne pouvant plus être considérée comme constante au cours de la transformation, la réaction est alors du type bimoléculaire.

Influence de la quantité de soude sur la constante de vitesse.

L'examen des graphiques 1, 2 et 3, montre que la pente des courbes à l'origine est différente suivant la concentration de la solution de soude. Or, cette pente à l'origine qui exprime à quelle rapidité se fera l'hydrolyse a une expression mathématique simple: c'est la valeur que prend la dérivée $\frac{dx}{dt}$ de la fonction $x = f(t)$ pour $t = 0$.

On tire de l'équation (1):

$$\frac{dx}{dt} = 100 \cdot K \cdot e^{-Kt}$$

et si on fait:

$$t = 0, \text{ on a } \frac{dx}{dt} = 100 \cdot K$$

Il est donc intéressant de voir de quelle manière la concentration de la solution de soude affecte K, c'est-à-dire, à une constante près, la tangente à l'origine des courbes d'hydrolyse, de voir par conséquent comment elle détermine la rapidité de l'hydrolyse.

L'expérience montre que si c désigne la concentration de soude exprimée en normalités et A une constante, on peut écrire:

$$K = A \cdot c \quad (3)$$

La constante A déduite de nos déterminations a les valeurs suivantes:

0,16	pour $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{COOH}$
2,6	pour $\text{CH}_3\text{Br}-\text{COOH}$
1,75	pour $\text{CH}_3\text{I}-\text{COOH}$

Moyennant la relation (3), l'équation (1) peut s'écrire:

$$x = 100 (1 - e^{-Atc})$$

S'il est possible de trouver deux nouvelles valeurs c' et t' telle que le degré d'hydrolyse correspondant soit le même, on peut écrire:

$$x = 100 (1 - e^{-A c' t'})$$

De ces deux dernières équations on déduit:

$$c \cdot t = c' \cdot t'$$

En fait, les chiffres des tableaux 1, 2 et 3 montrent qu'un même degré d'hydrolyse peut être obtenu de différentes manières en faisant varier les facteurs c et t , leur produit restant constant, cette constante étant caractéristique du degré d'hydrolyse correspondant.

Les hydrolyses alcalines des acides acétiques monohalogénés peuvent donc être représentées par trois réseaux d'hyperboles, chaque courbe correspondant à un certain degré d'hydrolyse, les coordonnées d'un point quelconque de chacune d'elles représentant la concentration en soude et le temps d'ébullition nécessaire pour obtenir l'hydrolyse correspondante.

Dans le cas particulier de l'hydrolyse totale, on obtient les chiffres suivants, c étant exprimé en normalités et t en minutes:

pour $\text{CH}_3\text{Br}-\text{COOH}$	$ct = 2,5$
pour $\text{CH}_3\text{I}-\text{COOH}$	$ct = 3$
pour $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{COOH}$	$ct = 45$

Nous ne reproduisons pas les hyperboles représentant ces résultats qui peuvent être aisément construites à partir des valeurs numériques des tableaux 1, 2 et 3.

En résumé, les conclusions de cette étude sont les suivantes:

1° La décomposition hydrolytique des acides acétiques monohalogénés par une solution sodique de concentration comprise entre 2 N et 0,05 N est une réaction

monomoléculaire irréversible. Sa cinétique obéit à la formule classique de ces réactions;

2° Si la concentration de la solution sodique dépasse 2 N, la réaction ne peut plus être suivie car elle est pratiquement instantanée;

3° Si la quantité de soude correspond à la neutralisation de l'acide ou, plus généralement, est telle qu'elle ne puisse plus être considérée comme constante au cours de la réaction, celle-ci est du type bimoléculaire irréversible;

4° Un même degré d'hydrolyse peut être obtenu de plusieurs manières différentes pourvu que le produit de la concentration en soude par la durée de l'hydrolyse soit le même, cette constante qui dépend des unités adoptées est caractéristique de ce degré d'hydrolyse.

(Laboratoire de Chimie Biologique
de la Faculté de Médecine de Montpellier.)

N° 13. — Emploi de la pesée continue pour l'étude des relations de l'eau avec certaine corps décomposables par la chaleur. Application à l'analyse; par M. Marcel GUICHARD (10.5.43).

Institution de nouvelles méthodes d'analyse par l'emploi de la pesée continue.

INTRODUCTION.

Le dosage de l'eau en excès sur certains solides est difficile lorsque ces corps sont eux-mêmes décomposables à basse température. Nous examinerons ici le cas de l'acide oxalique et celui de l'azotate d'ammonium.

L'acide oxalique peut perdre de l'eau libre, de l'eau combinée ($2 \text{ H}_2\text{O}$) et de l'eau formée par destruction de l'acide anhydre, en même temps que le gaz carbonique et l'oxyde de carbone.

L'azotate d'ammonium, qui cristallise anhydre, peut contenir un peu d'eau libre en excès et, chauffé, il se décompose aisément, en se sublimant.

J'ai pensé pouvoir apprécier l'état d'hydratation de ces solides par la détermination des vitesses de pertes de poids.

Il s'agit de tracer la courbe des poids successifs en fonction du temps, à température soit constante, soit linéairement croissante.

Seule, la pesée continue telle que je l'ai souvent préconisée (1) permet cette étude qui serait impossible par le moyen classique consistant à chauffer à T° la substance durant un temps t , à la laisser refroidir durant un temps θ , à peser puis à recommencer cette succession d'opérations interminablement pour connaître l'effet des variables T , t , θ .

Sur la forme des diagrammes. — Les courbes de dessiccation, déshydratation ou décomposition, c'est-à-dire, de pertes de poids en fonction du temps sont très souvent des droites.

Dans le cas de l'acide oxalique, on doit envisager deux systèmes univariants: le premier, A, formé par l'eau en excès donnant sur les cristaux une solution saturée, l'hydrate à $2 \text{ H}_2\text{O}$ solide et la vapeur; le deuxième, B, formé par l'hydrate à $2 \text{ H}_2\text{O}$ solide, l'acide anhydre et la vapeur. Il y a trois phases dans chaque système. La décomposition de l'acide anhydre forme un système non réversible.

Les deux systèmes univariants A et B, ayant chacun, à T° , une tension fixe particulière, la vitesse de départ de l'eau doit en dépendre, mais elle doit dépendre aussi de la quantité du système présent, non encore détruit. Et elle ne serait pas représentée par une droite s'il n'intervenait des phénomènes de diffusion de la vapeur d'eau à travers les particules solides et dans l'atmosphère qui les entoure.

Or, la vitesse de diffusion dépend, entre autres choses, à T° de la différence de tension de l'eau au contact du solide et dans l'atmosphère.

Si la formation de vapeur est assez rapide sur le solide, la tension s'y maintenant fixe, la différence ainsi définie est constante et règle la vitesse de la perte de poids observée: elle ne dépend pas de la quantité de matière restant à détruire, d'où la vitesse constante représentée par une droite. Comme les deux systèmes A et B, à T° , n'ont pas la même tension d'équilibre, le système A ayant une tension plus forte que le système B empêchera la décomposition de l'hydrate à $2 \text{ H}_2\text{O}$ tant qu'il existe de l'eau libre formant solution saturée sur les cristaux; l'eau libre éliminée, la décomposition de l'hydrate à $2 \text{ H}_2\text{O}$ se produira à son tour, avec une tension plus faible donc avec une vitesse moindre. A la droite A succédera une droite B

(1) *Ann. chim.* 11, 1938, 9, 823; *Bull. Soc. chim.*, 5, 1938, 5, 875.

de pente plus faible. Ces droites se coupent en un point P; le poids représenté par le point P correspond exactement à l'hydrate de $2 \text{ H}_2\text{O}$ sec (fig. 1).

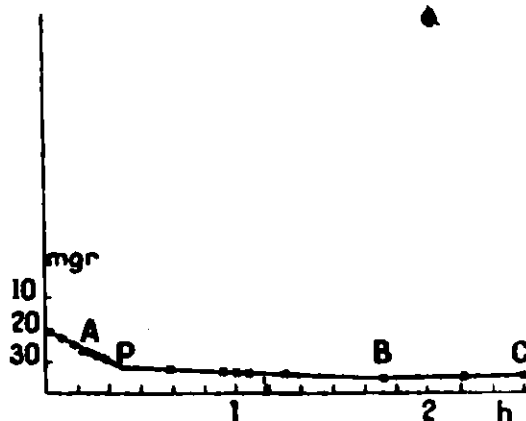


Fig. 1.

D'autre part, lorsqu'à côté d'un système univariant, on a un système non réversible, ces deux systèmes ne se commanderont pas l'un à l'autre et les deux phénomènes pourront être simultanés; ainsi, l'acide oxalique anhydre peut très bien commencer à se décomposer même en présence d'hydrate à $2 \text{ H}_2\text{O}$.

De même, l'eau libre formant solution saturée sur les cristaux d'azotate d'ammonium n'a pas de raison d'empêcher par sa tension la décomposition de l'azotate d'ammonium en ses constituants, et cette décomposition pourra commencer avant que toute l'eau libre soit éliminée. Le diagramme présente dans un tel cas deux parties qui au lieu de se rencontrer en un point P se raccordent dans une région plus ou moins étendue, en P' (fig. 4).

Ces remarques sont illustrées par l'étude expérimentale qui suit :

Dispositif expérimental. — La balance utilisée était une balance à chaînette; le creuset contenant 3 ou 4 g de solide, plus ou moins riche en eau, était suspendu au fléau de la balance par un long fil traversant le plateau support de la balance. Ce creuset est ainsi placé sous la balance, dans un four électrique réglé à température constante ou linéairement variable (1) ou bien dans une étuve à gaz. Une étuve à gaz très simple est constituée par une marmite en fonte garnie intérieurement d'amiante sur les parois et le fond; elle est couverte par une plaque de carton d'amiante ou de métal en deux parties qui rapprochées ne laissent que la petite ouverture nécessaire au passage du fil de suspension du creuset; l'étuve comporte un régulateur et un thermomètre.

Pour les essais à température ordinaire, on prend un dessiccateur à tubulure latérale dont le couvercle est fait d'une plaque de métal en deux parties. On fait arriver dans le dessiccateur un courant lent d'air soit séché, soit chargé d'humidité à une tension connue; l'air sort par le petit trou autour du fil de suspension.

On note simultanément les poids, les températures et les temps et trace les diagrammes.

Rappelons ici que l'expérience n'est pas toujours effectuée à la température ordinaire; la pesée continue est souvent faite à chaud; le tourbillon qui se produit alors, dans l'étuve ou le four, entraîne un accroissement de poids du creuset de 0 à 3 mg. Cette erreur n'empêche pas de suivre le phénomène; mais, si l'on poursuit un but analytique, on peut désirer contrôler le poids à chaud par le poids à froid: il faut alors, à des instants choisis, d'après le diagramme, amener le creuset hors de l'étuve ou du four, le laisser refroidir dans l'air sec et, aussitôt qu'il est froid, prendre son poids.

Le dispositif que nous avons indiqué antérieurement, la substitution du dessiccateur au four ou à l'étuve, sans toucher au creuset, est le meilleur. Dans certains cas, on trouvera plus simple de laisser en place le four ou l'étuve, d'en extraire le creuset et, dès qu'il est froid de le placer sur le plateau de la balance, dans la cage.

Le poids à froid est poussé par l'adsorption.

Le poids à chaud et le poids à froid sont tous les deux un peu poussés par excès. Ils sont souvent identiques.

(1) *Ann. chim.*, 11, 1938, 9, 823; *Bull. Soc. chim.*, 5, 1938, 5, 675.

Acide oxalique. Dessication et déshydratation dans le voisinage de la température ordinaire. — Si l'on place dans un courant d'air sec de l'acide oxalique contenant un peu plus de $2\text{ H}_2\text{O}$, à une température constante, comprise entre 20° et 50° , la courbe de perte de poids a toujours l'aspect dont nous donnons ici un exemple (fig. 1). Poids de matière 3,1686 g. Température 22° . Pertes en mgr, temps en heures. La droite A représente le départ de l'eau en excès sur les $2\text{ H}_2\text{O}$; la droite B représente la décomposition de l'hydrate défini. La rencontre P des deux droites correspond à la teneur exacte de $2\text{ H}_2\text{O}$. Les pentes des droites varient d'un essai à l'autre en raison de la température, de la vitesse du courant d'air, etc.

Si, après avoir décomposé un peu de l'hydrate, on remplace le courant d'air sec par un courant d'air humide, la droite B s'interrompt et on parcourt une droite ascendante C de rehydratation. Il est donc possible, dans une même expérience de repasser plusieurs fois par le point P, en changeant la nature du courant d'air et de contrôler ainsi la position de ce point P. Cela donne très exactement la teneur en eau libre par la différence du poids initial et du poids au point P.

Il est possible, en outre, d'obtenir un échantillon de plusieurs grammes d'acide ayant exactement $2\text{ H}_2\text{O}$, en arrêtant la déshydratation juste au point P, après qu'on l'a déterminé.

Dans divers essais, un échantillon nettement humide a donné 1,6 0/0 d'eau libre; un échantillon commercial, pour analyse, ne contenait que 0,1 0/0 d'eau libre.

Dessication, déshydratation et décomposition, à température plus élevée. — Lorsque la température s'approche de 100° , le point P n'apparaît plus comme brisure sur le diagramme; on n'a plus qu'une seule courbe ne présentant rien de particulier au passage par la teneur de $2\text{ H}_2\text{O}$. Un exemple est ici donné pour 75° (fig. 2). On peut penser qu'à cette température les deux systèmes univariants A et B définis ci-dessus correspondent à des tensions fixes très voisines ou identiques.

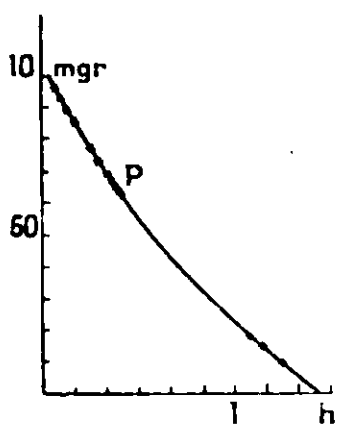


Fig. 2.

Lorsque la température de l'essai atteint et dépasse 100° , on s'achemine alors assez vite vers l'acide oxalique anhydre et on observe très nettement sa décomposition. À partir du moment où l'acide est anhydre, la perte de poids est proportionnelle au temps tant qu'elle ne porte que sur une petite partie du poids total. La courbe de déshydratation B et la droite de décomposition D se raccordent dans une région P', comme on le voit sur le diagramme (fig. 3), pour 104° .

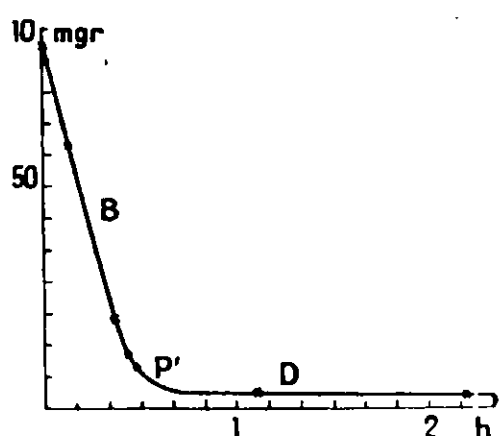


Fig. 3.

On peut, en toute certitude obtenir de l'acide anhydre puisqu'il suffit de dépasser un peu ce point P'. L'acide anhydre est assez hygroscopique.

Emploi de l'acide oxalique en analyse. — L'emploi de l'acide oxalique à 2 H₂O semble avoir été proposé par Mohr en 1852, pour obtenir, par pesée directe, une liqueur titrée acide; Hempel étendit son emploi à la préparation par pesée, d'une liqueur titrée réductrice; Hampé conseilla d'utiliser l'acide anhydre. En 1881, on recommandait aussi l'oxalate de soude dans le traité d'analyse par les liqueurs titrées de Mohr.

Depuis cette époque, les analystes se partageant en deux groupes : Mohr (1898), de Konink (1894), Carnot (1898), Treadwell (1924), Danigès (1930) etc., pensent que l'on peut obtenir l'acide à 2 H₂O et le conserver sans altération à l'air; par contre, Frésenius, Sørensen (1897) (1) conseillent de se méfier de cet acide parce qu'il s'effleurit à 20° et ils préfèrent utiliser l'oxalate de soude.

Nous venons de voir que l'hydrate à 2 H₂O, bien qu'il possède, à la température ordinaire, quelques mm de tension de vapeur d'eau, est très facile à obtenir avec le degré d'hydratation exactement désiré.

Par suite, si l'on se sert de la pesée continue, on peut en toute rigueur préparer des liqueurs d'acide oxalique exactement titrées.

Azotate d'ammonium. — L'azotate d'ammonium cristallisé puis séché semble retenir énergiquement une petite quantité d'eau. Cette eau ne part pas dans l'air sec, à froid, tandis que l'humidité que l'on peut fixer sur les cristaux, dans une atmosphère humide s'élimine au contraire aisément.

L'emploi du vide (0,01 mm) ne réussit pas, car l'azotate d'ammonium y augmente très lentement de poids, peut-être par fixation de vapeur de mercure (2).

On peut penser qu'au moment de la cristallisation du sel, des traces de solution saturée restent interposées entre les cristaux; en fait, il faut atteindre le voisinage de 100° pour faire entièrement disparaître les dernières traces d'eau. Mais alors, l'azotate d'ammonium commence à se décomposer lentement en se sublimant. Ce sel est donné comme fusible à 155° et sublimable avec décomposition vers 200°, mais il est visible que cette décomposition lente se produit déjà vers 100°. Cette décomposition qui se produit alors surtout en acide azotique et ammoniac ne doit pas être empêchée par l'existence d'une tension de vapeur d'eau et doit pouvoir se produire avant que le sel ne soit absolument sec.

Le diagramme par des temps à T° montre deux parties raccordées dans une région plus ou moins étendue (fig. 4) (119°).

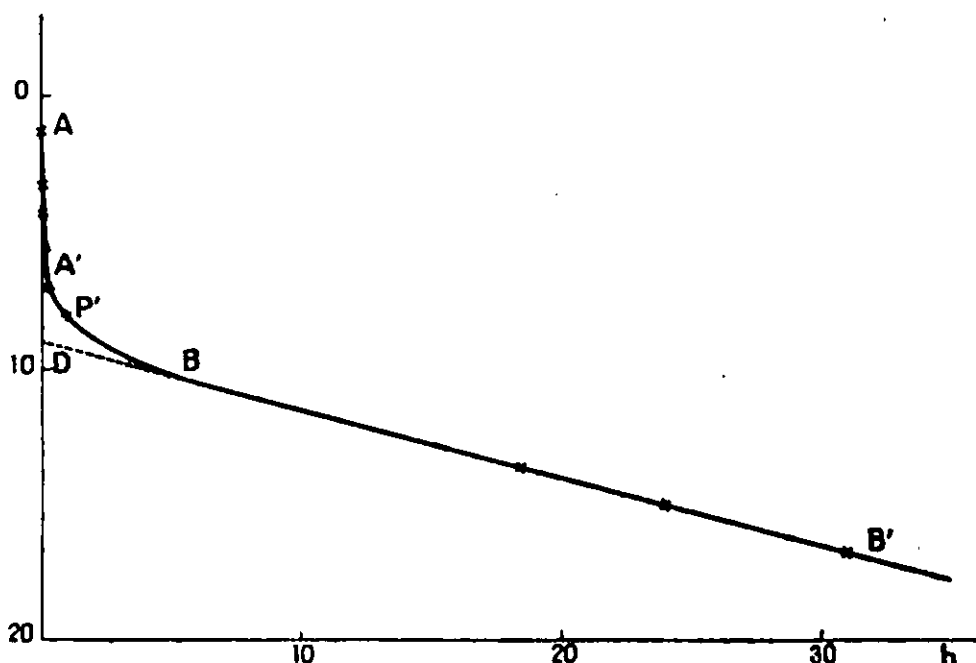


Fig. 4.

La portion AA' (fig. 4) représente une chute rapide de poids sur le départ de l'eau en excès associé à un commencement de décomposition du sel anhydre. La portion BB' correspond à la seule décomposition du sel anhydre, toute l'eau en excès étant partie. Les deux portions sont raccordées dans la région P'. La portion BB' est une

droite dont la pente varie avec les conditions de l'expérience. Elle dépend de la température, de la grosseur des cristaux, etc. Dans nos essais, sur 4 g nous avons obtenu par heure et par g pour la région BB' :

106° 0,019 mg de perte,
119° 0,052 mg de perte.

Dosage de l'eau dans l'azotate d'ammonium. — On peut tirer de ce diagramme le dosage de l'eau libre de l'azotate d'ammonium, si l'on admet que dans la partie AA' la décomposition du sel anhydre s'est faite avec la vitesse que l'on observe plus loin en BB'. Il suffit de retrancher de la perte de poids totale pour environ 30 heures la perte correspondant à la décomposition seule pour la même durée évaluée dans la région BB', sur une vingtaine d'heures. Graphiquement, cela reviendrait à prolonger la droite BB' jusqu'à l'ordonnée d'origine en D, et à prendre, pour l'eau libre, la perte de poids AD.

La correction faite graphiquement sur la courbe expérimentale ne donne pas une certitude absolue puisque, ainsi que je l'ai dit, les tourbillons faussent les pesées faites à chaud de 0 à 3 mgr.

Il est utile de contrôler, pour deux points choisis sur la droite BB', le poids mesuré à chaud par celui que l'on obtient en retirant le creuset et son contenu de l'étuve et en le plaçant, aussitôt froid, sur le plateau de la balance. Cela permet de calculer la correction exacte à appliquer à la perte de poids totale observée pour une durée connue. Par exemple, à 114° sur 4,4011 g nous avons :

Perte totale en 48 h. 20 m. = ...	0,0148
Décomposition du corps sec par heure mesurée (BB'), 0,004 : 22 h. 40 m. = ...	0,00017
Décomposition en 48 h. 20 m. = (calculée).....	0,0082
Eau libre 0,0148 — 0,0082 = ...	0,0566
Eau libre 0/0.....	0,149

On voit ainsi que la pesée continue permet de suivre le phénomène et de choisir sans hésitation les instants où il convient de faire les pesées à froid. La précision est ainsi associée à la commodité.

Voici sur un même échantillon deux dosages d'eau libre faits et corrigés à deux températures différentes à :

98° : 0,157
114° : 0,149

La concordance est suffisante pour justifier l'interprétation relative au mécanisme de la perte de poids et l'appliquer ainsi au dosage de l'eau de l'azotate d'ammonium

Conclusion. — L'emploi de la pesée continue permet donc de créer et réaliser de nouvelles méthodes de dosage pour certains cas qui jusqu'ici n'avaient pu être traités par d'autres moyens. Nous pensons pouvoir fournir d'autres exemples par la suite.

(Laboratoire d'analyse et de Mesures chimiques de la Sorbonne).

(1) *Z. anal. ch.*, 1807, p. 639; 1903, p. 352-512.

(2) J'ai constaté jadis la fixation de vapeur de mercure dans le vide sur l'anhydride sodique; c'est un phénomène qui se produit sans doute avec d'autres corps. *Bull. Soc. Ch.*, 1917, 21, 237.

N° 14. — Présence du vinyl-*n*-amylcarbinol lévogyre dans l'essence de lavande vraie de France (*) ; par L. CRABALONA.

L'auteur indique comment il a isolé à l'état pur ce nouveau constituant de l'essence de lavande dans laquelle il existe principalement sous forme d'ester acétique à raison de 0,5 0/0 environ, et par quelles voies il en a déterminé la constitution. Pour corroborer les résultats obtenus il a fait la synthèse du carbinol racémique correspondant. Toutes les propriétés de ce dernier (organoleptiques, physiques, chimiques) sont identiques à celles du carbinol lévogyre naturel à l'exception de la forme cristalline et du point de fusion de l'ester phthalique acide.

En soumettant à la distillation fractionnée, très serrée sous vide, quelques échantillons copieux d'essence de lavande, nous avons constaté que la petite portion qui distille entre l'ocimène β et le linalol, possède un indice de réfraction inférieur à celui des constituants connus de cette huile essentielle.

(*) Mémoire contenu dans un pli cacheté déposé le 5 juin 1941 à notre secrétariat de zone libre par les Établissements Roure-Bertrand fils et Justin Dupont. Ouvert à la séance du 14 mai 1942.

Une recherche préliminaire, effectuée sur un kilo d'essence de pureté certaine, nous a permis d'expliquer ce phénomène par la présence, dans l'essence de lavande, d'une petite quantité d'ester acétique d'un carbinol, très probablement en C₈.

Le traitement de 11 kg de cette même essence nous a permis d'extraire par l'intermédiaire de son phthalate acide, 50 g environ de ce carbinol. C'est un alcool lévogyre, doué d'une forte odeur de champignons, d'une saveur sucrée et que ses propriétés identifient à un octénol.

Nous avons établi sa constitution comme suit :

1° Hydrogéné en présence de noir de platine (technique de Vavon (1)) il fournit un alcool saturé dextrogyre, identique au *d*-éthyl-*n*-amylcarbinol isolé par Schimmel et Cie de l'essence de menthe japonaise (2) et que nous avons caractérisé par sa transformation en éthyl-*n*-amylcétone par oxydation sulfochromique ménagée ;

2° Soumis à l'ozonolyse selon la technique de Dœuvre (3), il accuse 50 0/0 de terminaison méthylénique ;

3° Déggradé par oxydation sulfochromique il fournit, avec un très bon rendement, de l'acide caproïque normal (C₆ normal).

Ces résultats nous permettent d'attribuer à ce carbinol la constitution d'un octène-1-ol-3 ou vinyl-*n*-amylcarbinol (forme lévogyre),



dont la présence dans l'huile essentielle de lavande n'avait jamais été signalée.

Il serait donc identique à l'octénol isolé par Kajuku, Nozoe et Hata, de l'huile essentielle de feuilles fraîches de *Chamaecyparis Obtusa* Sieb. et Zucc. F. Formosaana Hay (*Arisan-hinoki*) et à l'octénol isolé par Murahashi de l'extraît étheré du *Matsutake* (4).

Nous avons réalisé la synthèse du racémique de cet octénol en condensant l'acroléine sur le bromure d'amylmagnésium normal. Purifié par l'intermédiaire, de son phthalate acide, le racémique synthétique possède des constantes pratiquement identiques à celles de l'isomère gauche naturel. Par contre, son ester phthalique acide se différencie nettement de celui de l'octénol lévogyre naturel, à la fois par sa forme cristalline et par son point de fusion. Ajoutons que chacun de ces phthalates demeure inchangé par cristallisation au sein de l'éther de pétrole en présence d'un germe de l'autre.

Des essais sont en cours pour trouver une explication à ce fait surprenant.

Nous avons effectué une part importante de nos travaux sous la haute direction de M.J. Colonge, chef des travaux à la Faculté des Sciences et sous-directeur de l'École de Chimie industrielle de Lyon. Il nous est infiniment agréable de lui exprimer ici toute notre reconnaissance pour l'accueil bienveillant que nous avons trouvé dans son laboratoire et pour les précieux conseils qu'ils nous a prodigués.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Distillation fractionnée d'un kilo d'essence de lavande.

L'essence traitée, originaire de la Drôme, récolte 1938, avait les constantes suivantes :

$$d_4^{15} = 0,8865; \alpha_D^{20} = -8^{\circ},20' \text{ (} l = 100 \text{ mm)} \quad n_D^{20} = 1,4605$$

Solubilité dans l'alcool à 70° : 1 vol. dans 2,5 vol. et plus (*t* = 18°).

Indice d'acidité : 0,5; indice d'ester : 117,4.

Esters 0/0, évalués en acétate de linalyle : 41,1.

Distillée sous pression réduite, avec une puissante colonne remplie d'anneaux de verre, munie d'un rétrogradateur, elle a donné les fractions suivantes :

Frac- tions	T.V.	Vide mm	Poids en g	0/0 d	n_D^{20}	D_{20}	IA	IE	$\alpha_D^{20} =$ (1:100 mm)	Solubilité dans l'alcool 50° (1:18°)
1	30-46°	5	24,50	2,450	1,4590					
2	46°	5	28,70	4,820	1,4650					
3	46-47°	5	21,70	6,990	1,4698					
4	47-48°	5	5,35	7,525	1,4720		0,28	80,8		
5	48-56°	5	2,18	7,748	1,4709		0,4	52,8		
6	56-62°	5	4,10	8,158	1,4684	0,845	0,8	58,8		
7	62-65°	5	5,55	8,708	1,4544	0,871	0,8	58,8	— 10°, 15'	1 vol. dans 28 vol. et plus
8	65-66°	5	11,50	9,868	1,4560	0,878	0,8	58,8	— 10°, 15'	1 vol. dans 17 vol. et plus
9	54-57°	2	10,16	11,774	1,4608	0,8715	0,2	24,6	— 18°, 30'	1 vol. dans 17 vol. et plus
10	57-69°	2	11,05	12,879	1,4620	0,8705	0,8	17,8	— 14°, 30'	
11	59°	2	6,15	18,494	1,4618	0,872	0,8	21,5	— 14°, 24'	
12	59-60°	2	5,90	14,084	1,4617	0,874	0,8	81,7	— 18°, 30'	
non distillé			781,20							

T.V.: Température des vapeurs.
0/0 d: pour 100 de distillé.

IA: indice d'acidité.
IE: indice d'esters.

En soumettant à une série de fractionnements, d'abord l'ensemble des fractions, 4, 5, 6 puis l'ensemble 7 et 8, enfin l'ensemble 9 et 10 et en retenant chaque fois des nouvelles fractions obtenues, celles qui possédaient les plus faibles indices de réfraction, on a obtenu 7 g de produit à odeur d'acétate d'octyle et de linalol, qui présentait les constantes suivantes:

$$E_b = 50^\circ-55^\circ; d_4^{18} = 0,8765; n_D^{20} = 1,4468; \alpha_D^{20} = -4^\circ, 16'$$

Solubilité dans l'alcool à 60°: 1 vol. dans 4 vol. et plus à 18°.

Indice d'acidité: 0,2; indice d'ester: 121,3.

(La portion qui a passé entre 50 et 51° sous 3 mm présentait n_D^{20} : 1,4411.)

Ce produit renfermait donc principalement un ester.

1° Caractérisation de l'acide combiné.

On a saponifié 2 g de produit par ébullition d'une heure avec 20 cm³ de solution alcoolique de potasse N/2. On a évaporé à sec, repris le résidu par un peu d'eau, acidulé par H₂SO₄ à 10 0/0 en léger excès et entraîné à la vapeur d'eau dans le petit appareil décrit par Schimmel et Cie pour la recherche des esters d'acides fixes dans les huiles essentielles (5).

Les premiers 250 cm³ de distillat aqueux, limpides et homogènes ont exigé 8,5 cm³ de KOH N/2 pour leur neutralisation en présence de phénolphthaleïne. Les 50 cm³ suivants étaient neutres (nombre de cm³ de KOH N/2 théorique, d'après IA + IE du produit: 8,7 cm³). Tout l'acide combiné a donc été entraîné par la vapeur d'eau. La recherche de l'acide formique a été négative. L'analyse du sel d'argent préparé avec les 250 cm³ de distillat neutralisés, en suivant la technique des Parfums de France (6) a donné: Ag 0/0 64,55 (moyenne de deux résultats concordants). C'est la teneur théorique de l'acétate d'argent. L'acide combiné est donc uniquement de l'acide acétique.

2° Nature de l'alcool combiné à l'acide acétique.

3 g de produits sont saponifiés par ébullition d'une heure en présence de 30 cm³ de solution alcoolique de potasse N/2. On dilue par 150 cm³ d'eau salée et épuise à l'éther de pétrole (50°-60°). La solution éthéropétralique est séchée sur SO₂Na, filtrée, distillée. Le résidu est phtalisé en milieu pyridiné (30 cm³ de mélange phtalant) selon la technique de Sabetay et Naves (7). On obtient ainsi un phtalate acide solide, qui, recristallisé au sein de l'éther de pétrole (60°-70°) fond à 57°. Son poids est de 1,4 g; son indice de saponification est égal à 402.

L'alcool combiné est donc un alcool primaire ou secondaire dont le poids moléculaire est de 130,6 (calculé d'après l'indice de saponification de son ester phtalique, en le supposant monoalcool). Ce qui correspond à une condensation en carbone en C₆.

Extraction d'une certaine quantité de cet alcool.

a) Fractionnement de l'essence. — On a soumis 11 kg de la même essence de lavande à une série de distillations fractionnées sous vide. En choisissant les fractions qui pesaient entre 48° et 52° sous 2,5 mm et qui présentaient les indices

(*) Tous les points de fusion que nous indiquons sont des PP instantanés, pris sur bain de mercure, lorsque la colonne mercurielle du thermomètre descend.

de réfraction les plus bas, on a obtenu 980 g d'une portion qui possédait les caractères suivants :

$E_{b_{11}} = 48^{\circ}\text{--}52^{\circ}$; $d_4^{16} = 0,872$; $\alpha_D^{20} = -12^{\circ},30'$ ($l = 100$ mm); $n_D^{20} = 1,4586$

Solubilité dans l'alcool à 60° : 1 vol. dans 3,2 vol. et plus à 17° .

Cétones 0/0, évaluées en éthylamylcétone : 0,9 (par oximation à froid).

Indice d'acidité, 0,4 : indice d'ester : 40,1.

b) *Saponification de l'acétate et enrichissement du produit saponifié en l'alcool cherché.* — On a saponifié ces 980 g par chauffage à reflux avec 650 cm³ de solution alcoolique de potasse à 75 g par litre. Après refroidissement, la masse est noyée dans 2 litres d'eau salée, décantée, lavée à l'eau salée, séchée sur SO_2Na_2 , filtrée puis fractionnée sous vide. Elle fournit les fractions suivantes :

Fractions	T-V	Vide mm	Poids en g	n_D^{20}
1	56°-65°	6,5	106	1,4536
2	65°-69°	6,5	51,5	1,4558
3	69°-71°	6,5	90,0	1,4586
4	45°-50°	2	25,5	1,4604
5	50°	2	27,0	1,4610
6	50°-52°	2	17,5	1,4614
7	52°	2	15,0	1,4616

La distillation n'est pas poursuivie, la fraction 7 étant du linalol pur.

On a réuni les fractions 1, 2, 3, 4, 5, dont l'ensemble pèse 300 g et pour lequel l'acétylation pyridinée (8) indique 29,3 0/0; la phtalysation pyridinée (7) 26,5 0/0 d'alcool, évalué en $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$.

c) *Phtalate acide de l'alcool.* — 290 g du mélange des fractions 1 à 5 incluses, sont chauffés pendant 1 heure 1/4 au bain-marie bouillant, en présence d'une solution comprenant 150 g d'anhydride phtalique et 750 cm³ de pyridine sèche.

Après refroidissement, on ajoute 1,2 litre d'eau et on chauffe 20 minutes dans le bain-marie bouillant en agitant. On refroidit et on neutralise peu à peu par addition d'une solution de potasse à 15 0/0 en agitant et en refroidissant, jusqu'à virage au rose de la phénolphtaléine. La masse est alors épuisée à 4 reprises avec 500 cm³ d'éther de pétrole ($60^{\circ}\text{--}70^{\circ}$). On l'acidifie ensuite franchement par addition ménagée d'acide chlorhydrique à 22° Bé tout en agitant et en refroidissant. L'huile visqueuse et lourde qui se sépare est reprise par 2 litres d'éther de pétrole tiède; la masse aqueuse est épuisée avec 500 cm³ d'éther de pétrole tiède, qui sont ensuite réunis aux 2 litres.

Les solutions éthéropétroliques sont lavées rapidement avec 500 cm³ d'eau tiède. Par refroidissement elles abandonnent une importante quantité d'aiguilles cristallines, jaunâtres, groupées en houpes épaisses.

Recueillies, essorées, séchées sous vide sulfurique, ces aiguilles pèsent 140 g et fondent à 52° .

Après trois cristallisations troublées au sein de l'éther de pétrole ($60^{\circ}\text{--}70^{\circ}$) elles fournissent 115 g de fines aiguilles blanches, soyeuses, légères, très sternutatoires, fondant à 57° . Ce point de fusion n'est pas modifié par une nouvelle cristallisation au sein de l'éther de pétrole.

Ce phtalate présente :

Indice d'acidité, 202; indice de saponification, 403.

d) *Obtention de l'alcool, propriétés, dérivés.* — Dans un ballon de trois litres urmonté d'une colonne Vigreux, on place 111 g d'ester phtalique purifié, 1 litre d'eau et 184 g de solution de potasse à 35 0/0. On agite, tout se dissout; on laisse en contact 3 heures, puis on entraîne à la vapeur d'eau en recueillant le distillat dans un petit vase florentin.

On obtient 52,5 g de produit qu'on sèche pendant 24 heures sur SO_2Na_2 et qu'on rectifie sous 5 mm en le scindant en 4 fractions à peu près égales. Toutes ces fractions possèdent la même densité, le même indice de réfraction et le même pouvoir rotatoire. Elles ont toutes distillé entre 55° et $55^{\circ},5$ sous 5 mm. On est donc bien en présence d'un corps pur.

Ses constantes sont :

$d_4^{13} = 0,8395$; $n_{D_{11}} = 1,4391$; $\alpha_D^{13} = -17^{\circ}$ ($l = 100$ mm)

$E_{b_{11}} = 55^{\circ}\text{--}55^{\circ},5$; $E_{b_{11}} = 173^{\circ},5$ ($n\text{-c}$)

RM trouvée : 40,10; calculée pour $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$: 40,20

Indice de brome (9) : 1 g fixe 135 cm³ de Br N/10 (théorie pour $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$: 156,2 cm³)

Ne fournit pas de phényluréthane cristallisé.

Odeur de champignons, saveur sucrée.

Phthalate acide. — Préparé selon la technique de Sabetay et Naves par phtalisation pyridinée de l'alcool pur, il fond, à l'état brut et après cristallisation au sein de l'éther de pétrole, à 57°.

Acétate. — Obtenu par chauffage à léger reflux de une partie d'alcool avec 1,5 partie d'anhydride acétique à 100 0/0 pendant 1 heure.

Distillé sous 5,5 mm il passe intégralement entre 65° et 66°.

Il possède les constantes suivantes :

$Eb_{100} = 190^{\circ}$ ($n-c$); $d_4^{20} = 0,873$; $n_D^{20} = 1,4223$; $\alpha_D^{20} = + 3^{\circ},80'$
(1 = 100 mm) RM trouvé: 49,50; calculée pour $C_{10}H_{12}O'$ = 49,45
Indice d'ester: 330. Théorie pour $C_{10}H_{12}O_2$: 329,4

A remarquer que cet acétate est dextrogyre. Par saponification il régénère l'alcool lévogyre originel. L'acétylation n'a donc pas produit de racémisation.

Constitution du nouvel alcool isolé de l'essence de lavande.

a) **Hydrogénation.** — 15 g de carbinol, dissous dans 150 cm³ d'éther sont hydrogénés à froid en présence de 10 g de noir de platine, sous pression normale dans l'appareil décrit par Vavon (1). L'absorption d'hydrogène est très rapide* (2 litres en 8 minutes, voir courbe ci-après), 2,3 litres d'hydrogène sont absorbés (théorie 2,7 litres). La solution étherée est filtrée avec les précautions habituelles (atmosphère de CO₂), l'éther étant chassé il reste 15 g, lesquels, distillés sous 13 mm fournissent 13,6 g de produit passant intégralement à 74° et qui possède les constantes suivantes :

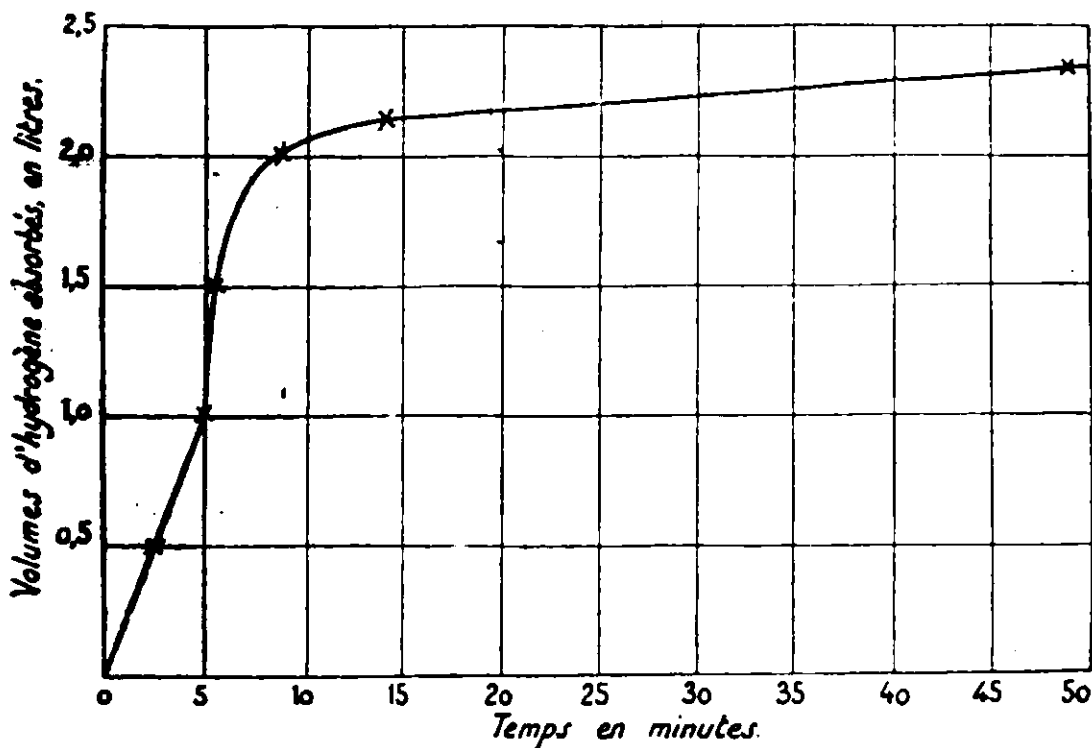
$Eb_{100} = 74^{\circ}$; $Eb_{100} = 172^{\circ},5$ ($n-c$)
 $d_4^{20} = 0,8284$; $n_D^{20} = 1,4293$; $\alpha_D^{20} = + 6^{\circ},36'$ (1 = 100 mm)
RM trouvée: 40,48; calculée pour $C_8H_{10}O'$: 40,47

Phthalate acide F. 66°: obtenu par phtalisation pyridinée selon technique de Sabetay et Naves (7) et recristallisé au sein de l'éther de pétrole (60°-70°).

Ne fournit pas de phényluréthane cristallisée.

Tous ces caractères coïncident avec ceux de l'éthyl-*n*-amylcarbinol dextrogyre isolé de l'essence de menthe japonaise par Schimmel et Cie (2).

Courbe d'hydrogénation de l'alcool de la lavande.



(*) Après les premières minutes d'absorption on constate un échauffement notable de la solution étherée. C'est ce qui explique l'allure de la courbe; la vitesse d'absorption croissant brusquement, à ce moment-là, avec la température.

a') *Oxydation ménagée de l'alcool hydrogéné en vue de sa transformation en dérivé carbonylé correspondant.*

8 g de ce carbinol sont agités avec une solution sulfochromique préparée à partir de 6 g de bichromate de potassium, 8 g d'acide sulfurique à 95 0/0 et 31 g d'eau.

On agite et on modère la réaction en refroidissant de temps à autre de façon que la température se maintienne entre 50° et 55°. Lorsque la masse ne s'échauffe plus, on chauffe 1 heure à 80° en agitant fréquemment. On refroidit, dilue avec 30 cm³ d'eau, épuise à l'éther de pétrole (30°-40°), lave les solutions éthéropétroliques à l'eau, puis avec une solution de CO₂NaH à 5 0/0. On filtre et chasse le solvant. Le résidu distillé sous 14 mm, fournit :

1° 59°-60°	...	0,2 g
2° 60°-61°	...	5,2 g (rendement : 65 0/0)
3° 61°-62°,5	...	0,5 g

La portion principale 2°, possède l'odeur de l'éthyl-*n*-amylcétone et les constantes suivantes :

$E_{D_{20}} = 167^{\circ} (n-c)$; $d_4^{20} = 0,828$; $n_D^{20} = 1,4195$; $\alpha_D^{20} = + 0^{\circ},20'$ ($l = 100$ mm)
RM observée : 39,06; calculée pour C₈H₁₈O : 39,15

La faible activité optique observée est due très probablement à un peu d'alcool qui a échappé à l'oxydation.

Semicarbazone.

3,2 g de la portion 2° sont versés dans un mélange de 2,6 g d'acétate de soude anhydre, 10 g d'eau et 3 g de chlorhydrate de semicarbazide. 15 cm³ d'alcool à 95° sont ajoutés pour homogénéiser la masse.

24 heures après, la semicarbazone formée est essorée, lavée avec 25 cm³ d'eau, essorée, séchée sous vide sulfurique.

Poids : 1,65 g F. 114° (*n-c*)

Les eaux-mères, diluées par les 25 cm³ d'eau de lavage de la semicarbazone, sont abandonnées pendant 48 heures.

Elles fournissent ainsi 2,45 g de semicarbazone F. 112° (*n-c*).

Ces deux semicarbazones, ainsi obtenues, sont recristallisées au sein de l'éther de pétrole (60°-70°), étuvées à 70°. Elles fournissent une seule et même semicarbazone F. 116° (*n-c*). Ce point de fusion ne subit pas de dépression après mélange avec la semicarbazone de l'éthyl-*n*-amylcétone synthétique.

Analyse. — Subst. : 0,093 g. Vol. d'N : 18,8 cm³ à 16° sous 746 mm.
Trouvé N % : 22,93; calculé pour C₈H₁₈ON₂ : 22,70.

Conclusion.

La cénone obtenue est de l'éthyl-*n*-amylcétone et l'alcool isolé de l'essence de lavande est un oclénol secondaire, linéaire, dont la fonction alcool est en position 3.

b) *Emplacement de la double liaison.*

1° *Ozonolyse.* — Conduite selon la technique indiquée par Dœuvre (3), elle a permis de diagnostiquer la présence d'une terminaison méthylénique.

On prépare une dissolution contenant 2×10^{-4} mol-g (0,0256 g) d'octénol, dans 10 cm³ de solvant (3 vol. d'acétate d'éthyle et 2 vol. d'acide acétique, purifiés).

Dans 2 cm³ de cette solution refroidie à — 15°, on fait barboter pendant 5 minutes de l'oxygène ozonisé renfermant 6,4 g d'ozone dans 100 g du mélange oxygène + ozone, avec un débit horaire de 1,8 lit., ce qui correspond à 0,16 g d'ozone à l'heure. Le calcul montre que l'on a fait passer un très grand excès d'ozone par rapport à la quantité exigée par le poids de substance traitée. D'ailleurs, on perçoit déjà fortement l'odeur de l'ozone à la sortie du tube à réaction, après une demi-minute de barbotage.

On traite pareillement 2 cm³ de solvant pur.

1 heure après dans un ballon jaugé de 50 cm³, contenant 15 cm³ de réactif de Grosse-Bohle (10), 7,5 cm³ de ClH ($d = 1,12$) et 22,5 cm³ d'eau, on fait tomber 0,25 cm³ de solution ozonisée. On agite, complète à 50 cm³ avec de l'eau, agite, bouche et abandonne à la température ordinaire, à l'abri de la lumière (10 cm³ du contenu du ballon jaugé renferment donc 10⁻³ mol-g de substance).

En même temps on prépare les types de méthanal de la façon suivante :

Dans des tubes à essais calibrés, contenant tous, 3 cm³ de réactif Grosse-Bohle, 1,5 cm³ de ClH ($d = 1,12$), 4,5 cm³ d'eau distillée et 0,05 cm³ de solvant ozonisé, on ajoute :

Tube n° 1		0,95 cm ³ d'eau, ce qui correspond à	0 0/0 de CH ₃
— n° 2 0,10 cm ³ de méthanal	$\frac{M}{500}$ et 0,85 cm ³	—	20 0/0
— n° 3 0,15 cm ³	—	0,80 cm ³	30 0/0
— n° 4 0,18 cm ³	—	0,77 cm ³	36 0/0
— n° 5 0,20 cm ³	—	0,75 cm ³	40 0/0
— n° 6 0,23 cm ³	—	0,72 cm ³	46 0/0
— n° 7 0,25 cm ³	—	0,70 cm ³	50 0/0
— n° 8 0,35 cm ³	—	0,60 cm ³	70 0/0
— n° 9 0,50 cm ³	—	0,45 cm ³	100 0/0

6 heures après, on verse 10 cm³ de la liqueur du ballon jaugé de 50 cm³, dans un tube à essais de même calibre que les tubes de comparaison et on constate que la teinte bleue violacée de cette liqueur a la même intensité que celle du tube de comparaison n° 4 correspondant à 36 0/0 de CH₃ terminal.

18 heures après, elle est égale à celle du tube n° 7 correspondant à 50 0/0 de CH₃ terminal. Elle n'augmente plus avec le temps.

L'ozonolyse ainsi conduite indique donc 50 0/0 de groupement méthylénique terminal. Ce résultat est suffisant pour conclure à la présence d'un tel groupement dans l'octénol, attendu que certains composés à 100 0/0 de CH₃ terminal conduisent à des résultats aussi définitifs (11) et (12).

La carbinol de la lavande aurait donc la constitution d'un octène-1-ol-3 (1) ou d'un octène-1-ol-6 (II).



2° *Dégradation de l'octénol par oxydation sulfochromique.* — Elle nous a fourni de l'acide caproïque normal avec un très bon rendement. L'octénol répond donc à la formule (1),

12,8 g (1/10^e de mol-g) d'octénol sont versés dans un mélange comprenant 32 g de Cr₂O₃.K₂, 150 cm³ d'eau et 45 g de SO₃H₂ à 95 0/0. On agite et on refroidit de temps en temps de manière à maintenir la température de la masse entre 50° et 60°. Au bout de 20 minutes, la température étant descendue à 40°, on chauffe au bain-marie bouillant, en agitant, jusqu'à disparition de l'acide chromique, ce qui a lieu après 1/4 d'heure environ. La masse réactionnelle est alors refroidie, puis versée dans un mélange comprenant 32 g de Cr₂O₃.K₂, 100 cm³ d'eau, 45 g de SO₃H₂ à 95 0/0 et on répète les mêmes opérations. On termine, par une douce ébullition à reflux avec agitation mécanique, dans un ballon de 2 litres à deux tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'une boule à brome et d'un réfrigérant ascendant.

Une heure après, la masse ne contient que des traces d'acide chromique (prise d'essai de 0,5 cm³, additionnée de 5 cm³ d'eau, 1 cm³ solution IK à 10 0/0, 1 cm³ empois d'amidon : légère coloration bleue). Sans refroidir on fait couler par la boule à brome, un mélange comprenant 32 g de Cr₂O₃.K₂, 100 cm³ d'eau et 45 g de SO₃H₂ à 95 0/0.

On chauffe à léger reflux, en agitant vivement, pendant 1 heure. Après quoi on renverse le réfrigérant et on distille à la vapeur d'eau. Lorsqu'on a distillé 272 g c'est de l'eau pure qui passe.

Ces 272 g sont constitués par une eau laiteuse sur laquelle nage une huile jaune clair à forte odeur d'acide caproïque. Pour les neutraliser il faut 97 cm³ de soude N/1 (touche au papier à la phénolphthaleïne).

On ajoute encore 3 cm³ de solution de soude N/1 et on épuise à l'éther de pétrole. La liqueur épuisée est concentrée à 150 cm³, puis acidifiée par l'acide sulfurique, à 10 0/0 jusqu'à réaction acide au papier de Rouge Congo.

On épuise à l'éther de pétrole (30°-40°), lave à l'eau toutes les solutions éthéro-pétroliques, filtre et distille le solvant.

Le résidu est distillé sous 10 mm et fournit :

a) 90°-95°	0,7 g	} 6,9 g = 60 0/0 du rendement théorique en acide caproïque.
b) 95°-100°	6,3 g	
c) Résidu	0,6 g	

Par ses propriétés organoleptiques et par son indice d'acidité le résidu c) est analogue à la portion b).

L'importante fraction b) possède les constantes suivantes :

$d_4^{15} = 0,934$; $n_D^{15} = 1,4165$; $Eb_{748} : 199^\circ$ ($n-c$)
 RM observée : 31,21; calculée pour $C_6H_{11}O'O''$ 31,44
 Indice d'acidité = 490,4; Théorie pour $C_6H_{11}O_2$: 482,7

Paratoluide.

Dans un tube à essais on chauffe à l'ébullition, pendant 2 heures, 1 g de fraction b) et 2 g de paratoluidine. Après refroidissement on dissout dans 30 cm³ de benzène, lave la solution benzénique avec ClH à 2 0/0, puis avec de l'eau, filtre, distille le benzène. Le résidu solide, cristallisé au sein de l'alcool à 60°, présente F. 73°. Ce point de fusion est identique à celui donné par Robertson pour la paratoluide de l'acide caproïque normal (13).

Analyse. — Subst. 0,1965 g. Vol. d'azote : 11,6 cm³ à 13° sous 749 mm.
 Trouvé N 6,84 Calculé pour $C_{11}H_{11}ON$ 6,83

Vinyl-*n*-amylcarbinol synthétique.

151 g (1 mol-g) de bromure de *n*-amyle, 24 g de magnésium et 39 g (0,7 mol-g) d'acroléine stabilisée ont donné 71,3 g de vinylamylcarbinol passant de 68° à 73° sous 11 mm (rendements : 55,7 0/0 de la théorie par rapport à $C_6H_{11}Br$ et 80 0/0 de la théorie par rapport à l'acroléine).

Par phtalisation pyridinée, 30 g de ce carbinol ont donné 63,2 g (théorie 64,6 g) d'ester phtalique F. 77° (le carbinol était donc pratiquement pur). Ce point de fusion n'est pas modifié par recristallisation dans l'éther de pétrole (60°-70°) et concorde avec celui (76°-79°) donné par Levene et Walti (14).

Le carbinol a été régénéré en distillant à la vapeur d'eau un mélange comprenant 60 g d'ester phtalique, 35 g de potasse et 600 cm³ d'eau. Séché sur SO_4Na_2 , il distille intégralement de 70°-5 à 71° sous 11 mm.

Nous indiquons ses constantes physiques en regard de celles du vinylamylcarbinol de l'essence de lavande. Comme on le voit, elles leur sont pratiquement identiques, à l'exception du pouvoir rotatoire.

Vinyl-*n*-amylcarbinol inactif synthétique,
 régénéré de son ester phtalique.

$Eb_{741} : 174^\circ$ ($n-c$)

$d_4^{13} : 0,8405$

$n_D^{13} : 1,4396$

RM observée : 40,14

RM calculée pour $C_6H_{11}O'\overline{F}$: 40,20

$\alpha_D : \pm 0$

Phtalate acide : F. 77°

(cristaux, éther de pétrole 60°-70°)

Vinyl-*n*-amylcarbinol lévogyre de l'essence
 de lavande, régénéré de son ester phtalique.

$Eb_{748} : 173^\circ,5$ ($n-c$)

$d_4^{13} : 0,8395$

$n_D^{13} : 1,4391$

RM observée : 40,10

RM calculée pour $C_6H_{11}O'\overline{F}$: 40,20

$\alpha_D^{13} : -17^\circ$ ($l = 100$ mm)

Phtalate acide : F. 57°

(aiguilles, éther de pétrole 60°-70°)

Ozonolyse.

Effectuée sur le carbinol de synthèse, de la même manière que sur le carbinol naturel, elle montre que, tout comme ce dernier, le carbinol de synthèse n'accuse que 50 0/0 de terminaison méthylénique.

On peut expliquer ce résultat très déficitaire en supposant la formation d'un oxyde $CH_2-CH_2-C-C_6H_{11}$ ou une transposition allylique $CH_2OH-CH=CH-C_6H_{11}$,



au cours de l'ozonisation, comme l'a supposé Dœuvre dans le cas du linalol (1).

Un fait surprenant réside dans la différence très marquée des formes cristallines et des points de fusion des esters phtaliques. Nous ne pouvons pas expliquer ce phénomène pour l'instant, attendu qu'une solution de l'un de ces esters (cristaux F. 77°) dans l'éther de pétrole,ensemencée par des germes de l'autre (aiguilles F. 57°) fournit des cristaux (F. 77°) et qu'inversement une solution éthéropétrolique des aiguilles (F. 57°)ensemencée par des cristaux (F. 77°) fournit des aiguilles (F. 57°).

Pour trouver une explication à ce phénomène, nous nous proposons d'entreprendre d'une part des essais de racémisation de l'octénol gauche naturel et d'autre part, des essais de dédoublement de l'octénol racémique synthétique en ses composants actifs.

(1) Gustave VAVON, Thèse Paris, 1913, série A n° 735, p. 20 et suivantes. — (2) *Bull. Sem. Schimmel*, avril 1912, p. 100; avril 1913, p. 81. — (3) J. DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, p. 612. — (4) D'après *Bull. Soc. Chim. Doc.*, 1938, p. 766-767. — (5) *Die actherischen Oele*, 3^e éd. allemande, t. 1, p. 797. — (6) *Les Parfums de France*, 1926, p. 359. — (7) S. SABBATAY et Y. R. NAVES, *Ann. chim. analyt.*, 1937, p. 285. — (8) R. DELAÏY et S. SABBATAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, p. 1716. — (9) E. RUPP et W. BRACHMANN, *Z. anal. Chem.*, 1926, p. 155-160. — (10) Pour la préparation de ce réactif, voir DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 146. — (11) Cas du linalol, DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, p. 620. — (12) Cas de la semicarbazone de la diméthyl-3,4 pentène-4 one-2. J. COLONGE et K. MOSTAFAVI, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, p. 346. — (13) ROBERTSON, *Soc.*, 83, p. 1037. — (14) LEVENE et WALTI, *Jour. biol. Chemistry*, 1931, 94, 593.

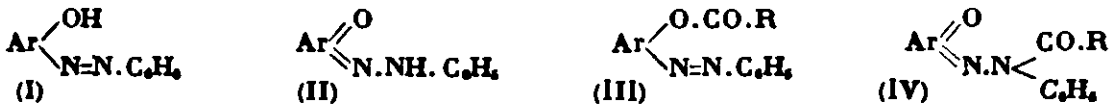
Laboratoire de Recherches de l'usine de Grasse
des Établissements Roure-Bertrand Fils
et Justin Dupont
et École de Chimie industrielle de Lyon.

N° 15. — Sur la structure des dérivés acylés des colorants oxyazoïques d'après leurs spectres d'absorption. I. — Généralités; par M^m. P. RAMART-LUCAS (11.12.42).

Malgré le nombre et l'étendue des recherches faites afin d'établir la structure des produits obtenus par acylation directe des oxyazoïques, cette structure est encore très discutée. Cela tient à ce que, lorsque l'on tente de la déterminer par des procédés chimiques, les dérivés acylés subissent des transpositions intra-moléculaires au cours des réactions auxquelles on les soumet. Par contre, l'analyse spectrale permet très aisément de connaître la structure de ces combinaisons, c'est-à-dire de fixer si le groupe acyle se trouve lié à l'oxygène (esters oxyazoïques) ou à l'azote (N-acylquinone-hydrazone), et cela quels que soient non seulement le nombre, la nature et la position des substituants présents sur les noyaux aromatiques, mais encore quelle que soit la constitution de ces noyaux.

La détermination de la structure des corps qui forment la grande classe des colorants azoïques a fait l'objet depuis plus d'un demi-siècle de nombreuses et importantes recherches sans que cette structure ait encore été nettement précisée.

C'est par l'étude de leurs dérivés acylés que certains savants ont cru pouvoir élucider la question de savoir si les oxyazoïques possèdent l'une ou l'autre des structures : azophénol (I) ou quinone-hydrazone (II). Ils admettaient que, par acylation, les composés de structure (I) donnent l'ester (III) et qu'avec ceux qui ont la forme quinone-hydrazone (II) ce sont les dérivés N-acylés (IV) qui prennent naissance.

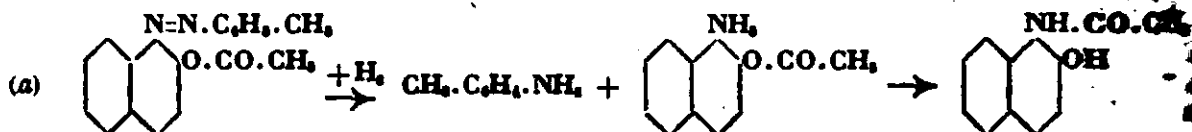


Dès les premières recherches concernant l'étude de ces dérivés acylés, des différences importantes se manifestèrent entre les composés ortho et les dérivés para. C'est ainsi, par exemple, qu'il est souvent possible d'obtenir, dans la série para, les deux combinaisons O- et N-acylés isomères, alors qu'il se forme un produit identique soit que l'on traite une orthoquinone par une acylphénylhydrazine, soit que l'on acyle directement un ortho-oxyazoïque. De plus, ces deux séries de produits donnent des résultats différents lorsqu'on les soumet à l'action des réducteurs

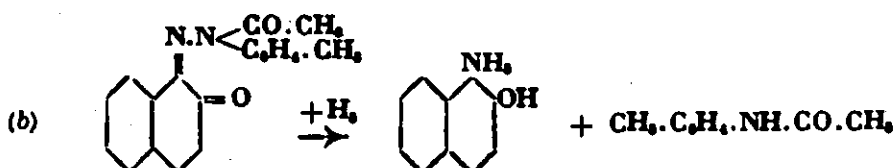
Ce fut Meldola qui, (1) le premier, en 1889, entreprit d'établir la structure des dérivés ortho-acétylés par l'étude de leurs produits de réduction. Il observa que, dans un grand nombre de cas, l'hydrogénation du dérivé acétylé provoque une rupture de la molécule et qu'il se forme quatre composés complémentaires deux à deux. C'est ainsi que, en réduisant l'acétyl- α -toluène-azo- β -naphtol, par le zinc et

l'acide acétique, il obtint de la toluidine de l'acétamino- β -naphtol, de l' α - β -naphtol et de l'acétotoluidine.

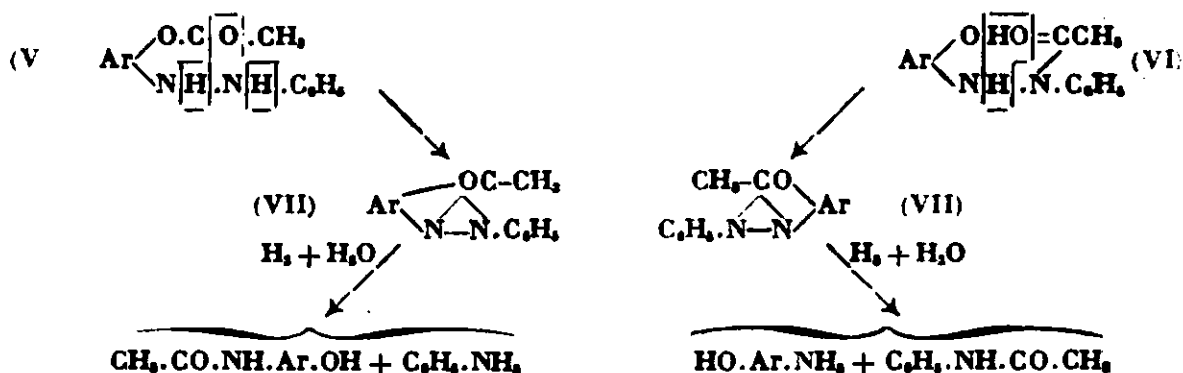
La formation des deux premiers produits se comprend aisément si le dérivé acétylé possède la formule d'un ester oxyazolque, la réaction ayant lieu suivant le schéma (a) :



Par contre, la présence d'acétotoluidine et d' α -amino- β -naphtol ne se conçoit que si le dérivé acétylé possède la structure quinone-hydrazone, l'hydrogénation s'effectuant alors selon (b) :



Pour expliquer le fait que, à partir d'un même dérivé acétylé, il se forme quatre produits de coupure, Meldola supposa que, au cours de la réduction, l'une et l'autre des formes (III) et (IV) donnent d'abord respectivement les hydrazolques (V) et (VI) lesquels, par déshydratation, conduisent au même anhydride (VII). Ce composé, peu stable dans les conditions de l'expérience, fixerait de l'hydrogène et de l'eau en subissant une rupture de sa molécule. Suivant la façon dont se fait cette rupture il peut se former les quatre produits différents que l'on obtient. Il représente ces diverses transformations par les schémas suivants :



Étant donné ces résultats, Meldola estima qu'il était impossible de se prononcer par cette méthode, sur la structure des dérivés acylés des oxyazolques et par suite sur celle des composés libres. Cette conclusion semble très raisonnable. Il est en effet évident que la réduction des dérivés acylés est accompagnée de transpositions intramoléculaires, ce qui enlève toute valeur aux arguments que l'on peut tirer des résultats obtenus en ce qui concerne la structure des produits soumis à la réduction.

Pourtant, malgré cela, certains auteurs en particulier Goldschmidt, Auwers, Willstätter et leurs collaborateurs vont, par la suite, s'appuyer sur de tels résultats pour en tirer des arguments en faveur de l'une ou de l'autre des formules (I) et (II) des oxyazolques.

C'est ainsi que Goldschmidt (2) ayant, avec Brubacher, étudié les produits de réduction de quelques acétyl-oxyazolques, émit l'opinion que tous les oxyazolques possèdent la structure quinone-hydrazone. Les raisons qu'il donne sont les suivantes : les dérivés acétylés des ortho-oxyazolques de la série benzénique donnent de l'acétanilide par réduction. Ce résultat difficile à expliquer si l'on attribue à ces composés la structure (III), s'interprète au contraire très bien s'ils possèdent la formule (IV). De plus, Goldschmidt constate que le dérivé acétylé du benzène-azo-*p*-crésol, réduit par de l'amalgame de sodium, donne le dérivé N-acétylé de l'hydrazolque correspondant, fondant à 124°.

Enfin, en ce qui concerne les dérivés para, cet auteur constate qu'ils fournissent par réduction des hydrazolques. Bien que ces composés soient insolubles dans les alcalis, il estime que l'on ne saurait admettre une différence de structure entre les

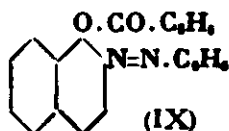
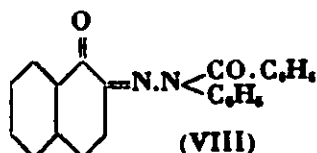
ortho- et les para-dérivés, et par suite leur assigne également la structure quinone-hydrazone.

Pourtant, un peu plus tard, ce même savant, après avoir étudié avec Loew-Beer (3) les produits de condensation des oxyazolques avec l'isocyanate de phényle, estime, contrairement à ce qu'il avait précédemment admis, que tous les oxyazolques, aussi bien les ortho que les para, ont la forme azophénol.

Il tente alors d'expliquer la présence d'acétanilide dans les produits de réduction des dérivés acétylés par des transpositions intramoléculaires. Il suppose que, au cours de la réaction, il se forme d'abord un hydrazolque, lequel s'isomérise immédiatement en donnant le dérivé N-acétylé selon :



A l'appui de cette hypothèse il rappelle que Mac Pherson (4) a obtenu un produit identique soit en traitant la β -naphtoquinone par la benzoylphénylhydrazine, soit en benzoylant directement le β -benzène-azo- α -naphthol. D'après sa première synthèse, cette substance devrait avoir la forme quinolde (VIII). Or, par réduction, elle fournit une combinaison hydrazolque insoluble dans les alcalis. Il en résulte que ce corps possède non pas la forme quinonique qui lui a été attribuée par Mac Pherson mais celle de l'ester (IX), et que le radical acyle peut migrer de l'N à l'O.

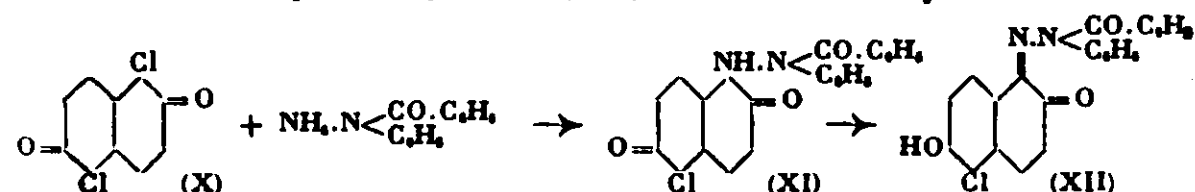


Willstätter, avec Veraguth (5), devait bientôt mettre en évidence une telle migration du radical acyle de l'N à l'O dans la série des para-dérivés. Il montre en effet que, dans certaines conditions, les dérivés acylés des quinones hydrazones se transforment en esters oxyazolques. Cette réaction se révèle générale mais elle est plus ou moins aisée suivant la nature du radical acyle. Le schéma suivant résume l'essentiel du phénomène :

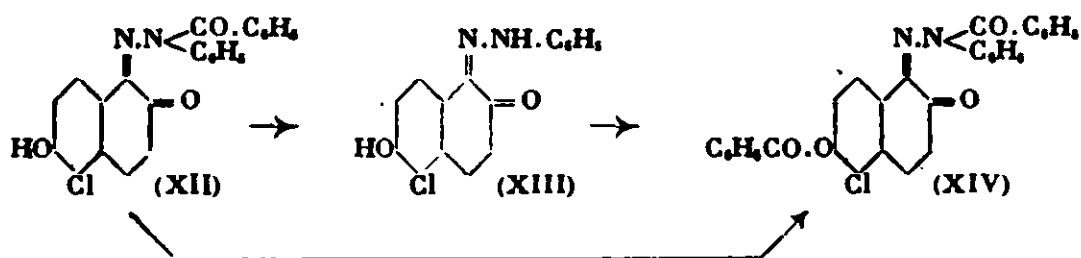


Il a vainement tenté de provoquer la transposition inverse.

Un peu plus tard, en collaboration avec Parnas, Willstätter (6) étudie le comportement chimique de quelques acyl-ortho-oxyazolques. Les résultats obtenus le conduisent à penser, contrairement à Auwers, que ces substances peuvent exister sous la forme quinone-hydrazone. Il constate en particulier que si l'on traite la dichlor-amphi-naphtoquinone (X) par la benzoylphénylhydrazine, il se forme d'abord une hydrazine (XI) laquelle, en subissant une modification de ses liens valentiels s'isomérise en une quinone-hydrazone (XII) suivant le schéma :



Par hydrolyse, le composé (XII) donne l'hydrazone (XIII), laquelle, par benzoylation, fournit un dérivé dibenzoylé (XIV), un groupe benzoylé étant lié à l'N et l'autre à l'O. Enfin, ce même composé dibenzoylé s'obtient en benzoylant (XII). Willstätter représente ces diverses réactions comme suit :



Une étude minutieuse des produits de réduction de cette substance lui permet de mettre en évidence la formation d'aniline, ce qui le conduit à affirmer, contrairement à Willstätter, que le composé (XII) est un ester benzoïque de la forme azolique. Par ailleurs il fait grief à ce savant de ne pas avoir tenu compte des travaux de Meldola, de Goldschmidt et de ses propres recherches au cours desquelles il a établi que les radicaux acyles migrent avec une grande facilité.

Il s'oppose également à l'opinion de Willstätter qui avait attribué la formule oxyazolique aux dérivés acylés du β -benzène-azo- α naphthol et la forme quinonique à ceux de l' α -benzène-azo- β -naphthol. Il déclare que cette opinion est encore moins fondée que la précédente, Willstätter s'étant basé pour l'émettre sur les travaux les plus anciens de Goldschmidt sans avoir effectué lui-même aucune vérification expérimentale.

Enfin, beaucoup plus tard (1930), Willstätter (8) revient sur cette question. Il émet à nouveau une opinion différente de celle d'Auwers en ce qui concerne la structure des ortho benzène-azo-naphthols et de leurs dérivés acylés. Il estime par ailleurs que les vérifications effectuées par cet auteur concernant les recherches qu'il a poursuivies avec Parnas sur le produit (XIII) sont insuffisantes et qu'aucune preuve décisive n'a encore été fournie permettant de fixer la structure de ce composé. De plus il exprime des doutes sur la structure de composés auxquels Auwers a attribué la forme oxyazolique.

A la suite de cette publication, Auwers reprend à nouveau et sur de nombreux exemples l'étude de la réduction des dérivés acylés, mais cette fois il mesure quantitativement les produits formés. Il constate que, suivant les cas, la réaction selon (a) s'effectue dans les proportions de 10 à 30 0/0, le reste se faisant suivant la réaction (b). Les conclusions qu'il tire de ces résultats sont les mêmes que celle qu'il avait précédemment émises.

Il déclare à nouveau que tous les oxyazoliques ainsi que leurs esters et leurs éthers, qu'ils appartiennent aux séries ortho, méta ou para sont généralement des azophénols et que ce fait fondamental est admis par tous les savants, même par Willstätter.

Auwers termine son exposé en répondant aux principales objections qui ont été soulevées contre sa théorie.

On s'est montré surpris, dit-il, que si l'on traite une orthoquinone par une acylphénylhydrazine le radical acyle migre entièrement de l'N à l'O, alors que la transposition inverse se produit tout aussi entièrement lors de la réduction de l'ester ainsi formé. Pour l'auteur, ce phénomène est normal. On sait en effet qu'un édifice hydroaromatique tend à se transformer en un produit aromatique d'énergie interne plus faible lorsque cela est possible. Ce que l'on ne pouvait pas prévoir c'est que cette tendance soit telle que les ortho-quinone-hydrzones et leurs dérivés acylés ne puissent exister. Pour expliquer la migration de l'O à l'N il rappelle qu'un acyle lié à un oxygène phénolique migre généralement sur un groupe basique situé à son voisinage soit sur le noyau soit sur une chaîne latérale en position ortho. Il ajoute que la seule chose qui puisse surprendre c'est le fait que le groupe acyle migre non pas sur l'N situé en α mais sur celui qui se trouve en β . C'est d'ailleurs sur quoi les adversaires de sa théorie insistent.

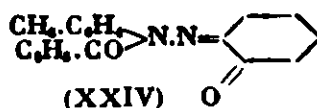
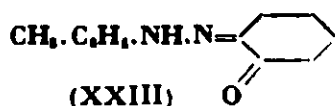
D'après lui un seul point de ce qu'il a exposé dans ses précédentes publications nécessite une définition plus précise. Il avait supposé que le groupe imino des hydrazo-dérivés était trop faiblement basique pour attirer le radical benzoyle solidement lié à l'O et que la transposition n'avait lieu qu'au moment de la coupure lorsque les groupes amino prennent naissance. L'aniline naissante se trouvant ainsi dans la sphère moléculaire de réaction. Il lui semble actuellement plus juste d'admettre que l'H se fixe d'abord sous forme moléculaire ou atomique sur le groupe hydrazo et lui communique ainsi la basicité suffisante pour capter le radical benzoyle. La migration a donc lieu avant ou au plus tard au moment où la chaîne azotée est rompue et non après la formation de l'aniline.

La discussion entre les deux savants en est restée là chacun gardant son opinion.

De l'ensemble des faits exposés, il apparaît, ainsi que l'avait compris Meldola, que la structure des dérivés acylés des oxyazoliques ne peut être déterminée avec certitude par des procédés chimiques étant donné les métamorphoses qu'ils sont susceptibles de subir sous diverses influences.

En ce qui concerne la détermination de cette structure des dérivés acylés par l'étude de leurs spectres d'absorption, aucune recherche systématique ne semble avoir été entreprise dans cette voie. Il y a pourtant lieu de signaler les mesures (qualitatives) faites par Tuck (9) sur quelques dérivés acétylés et benzoylés d'ortho- et de para-oxyazoliques. A la suite de cette étude il émet l'opinion que les dérivés para-acylés et les combinaisons libres qui leur correspondent sont des

azophénols alors que les dérivés ortho ont la structure quinone-hydrazone. C'est ainsi qu'il représente le benzène-azo-*p*-crésol et son dérivé benzoylé par formules (XXIII) et (XXIV). Ainsi qu'on le verra par la suite, les conclusions



Tuck en ce qui concerne la structure des dérivés-ortho acylés ne sont pas à retenir.

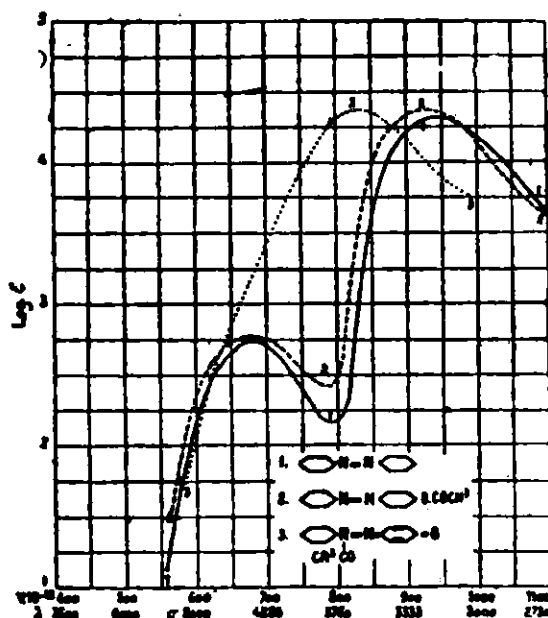


Fig. 1.

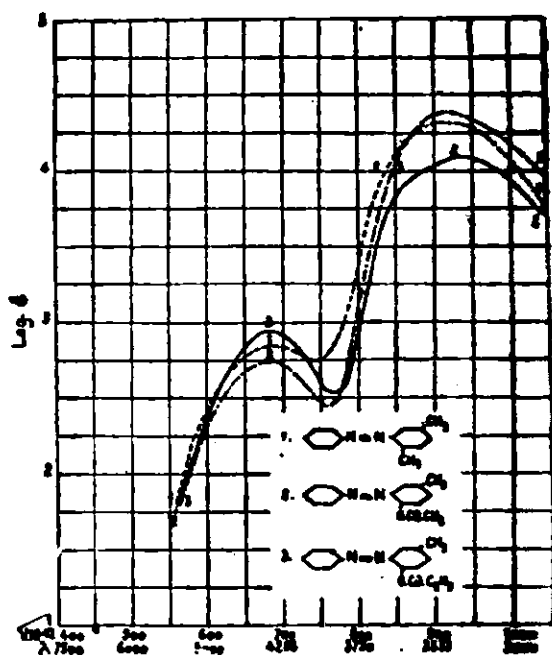
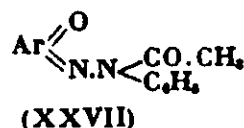
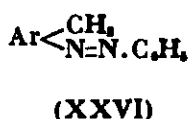
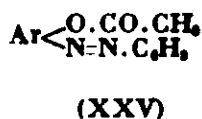


Fig. 2.

J'ai pensé que la connaissance des spectres d'absorption (ultra-violets et visibles) de ces substances devait permettre d'établir leur structure de façon indiscutable en s'appuyant sur les considérations suivantes: On sait que l'acétylation d'une fonction phénol est accompagnée d'un changement d'absorption important en ce qui concerne la position des bandes et l'intensité de cette absorption. M^{me} Grumez a précisé (expériences inédites) que, dans le cas des phénols simples, le spectre d'un dérivé acétylé Ar.O.CO.CH_3 est très voisin de celui du corps Ar.CH_3 . Par suite, si l'allure du phénomène est la même lorsque le radical aromatique qui porte la fonction phénol est lié à un groupe azolique, le spectre du dérivé acétylé (XXV) doit être très voisin de celui de l'azocarbure (XXVI) et, par contre, se montrer tout à fait différent du spectre de son isomère l'acétyl-quinone-hydrazone (XXVII).



L'expérience a montré que cette hypothèse se vérifie et que l'analyse spectrale permet aisément de différencier les corps possédant les structures (XXV) et (XXVII) aussi bien dans la série benzénique que dans la série naphthalénique et quelle que soit la position occupée par les groupes fonctionnels sur les noyaux aromatiques.

Si, en effet, on examine les courbes d'absorption de l'acétoxy-azobenzène (courbe 1) de la N-acétyl-quinone-hydrazone (courbe 2) et celle de l'azobenzène (courbe 3), tracées sur la figure 1, on constate d'une part que les spectres des dérivés acétylés isomères présentent des différences importantes à la fois dans la position, la forme et le nombre de leurs bandes, et, d'autre part que le spectre de l'ester de l'oxyazoïque est tout à fait semblable à celui de l'azobenzène.

J'ai alors, avec M^{me} Grumez et M. Martynoff, étendu ces recherches à un très grand nombre de dérivés acétylés d'oxyazoïques de différentes séries et nous avons

constaté que dans tous les cas étudiés l'analyse spectrale conduit à attribuer aux composés obtenus par acétylation (ou par benzylation) directe la structure d'esters oxyazoliques (XXV).

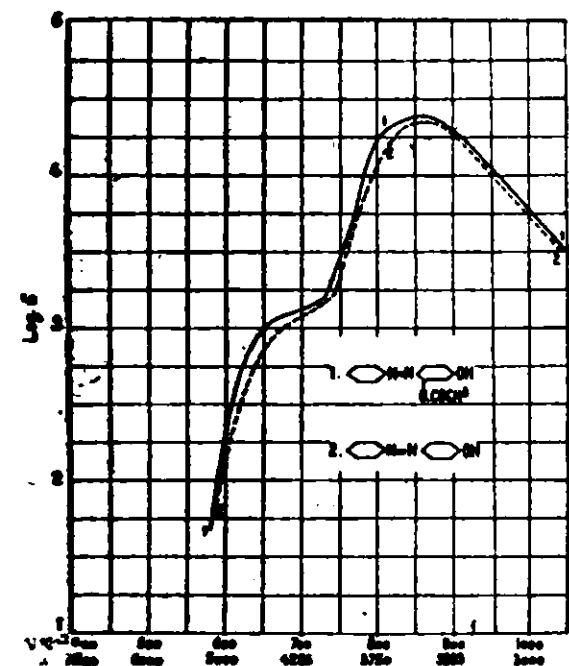


Fig. 3.

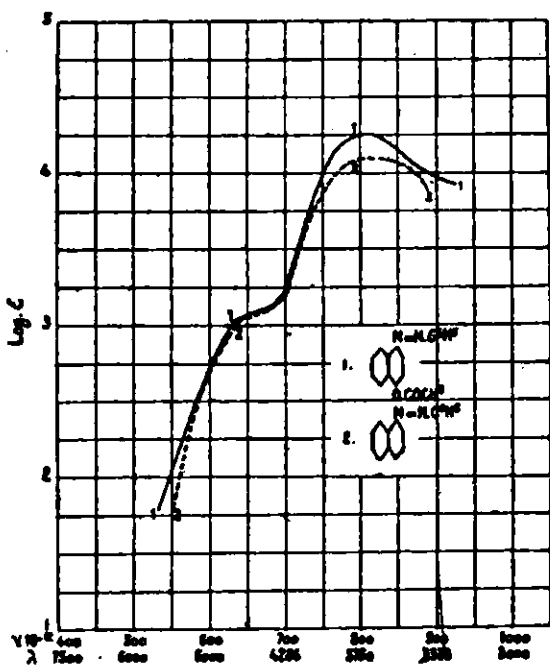


Fig. 4.

A titre d'exemple, je donne sur la figure 2 les courbes d'absorption des dérivés acétylés (courbe 1) et benzoylé (courbe 2) du benzène-azo-*p*-crésol ainsi que celle de l'azobenzène (courbe 3). Sur la figure 3 sont tracées les courbes du 2-acétoxy-4-oxy-azobenzène (courbe 1) et celle du 4-oxy-azobenzène (courbe 2). Enfin sur la figure 4 se trouvent les courbes de l'acétyl-benzène-azo- α -naphtol (courbe 1) et celle de l' α -benzène-azo-naphtalène (courbe 2).

On voit que pour tous les exemples donnés le dérivé acétylé possède une absorption très voisine de celle de l'azocarbure de la même série et cela d'autant plus que pour être rigoureuse la comparaison devrait être faite entre le spectre de l'ester et celui de l'azocarbure qui dérive de cet éther par remplacement du groupe CH_2COO par CH_2 , ce qui augmenterait encore la ressemblance des deux spectres. La présence de substituants sur les noyaux aromatiques ayant généralement pour effet de déplacer l'absorption vers les grandes longueurs d'onde et d'augmenter l'intensité de cette absorption. On peut donc en toute certitude leur assigner la structure d'esters d'azobénols. Notons que l'ester du benzène-azo-*p*-crésol auquel Tuck avait, d'après des mesures d'absorption, attribué la forme quinone-hydrazone est en réalité un ester.

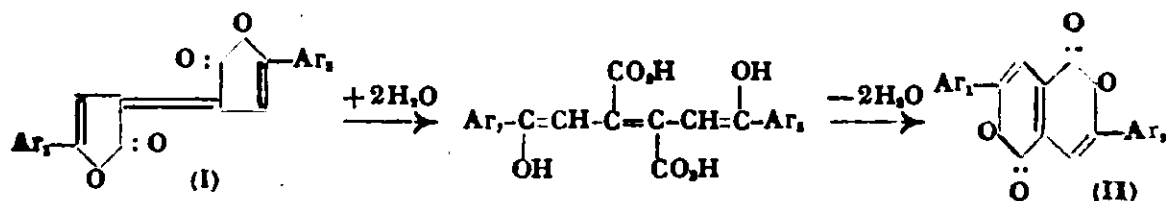
Je tiens à souligner que la connaissance de la structure des dérivés acylés n'entraîne pas celle des combinaisons libres correspondantes, étant donné d'une part que en solution les oxyazoliques se trouvent en équilibre sous les deux formes et d'autre part, qu'au cours de l'acylation il peut se produire des transpositions intramoléculaires.

Je remercie très affectueusement M^{me} Grumez et M. Martinoff grâce à qui j'ai pu poursuivre ces recherches.

- (1) R. MELDOLA et G. MORGAN, *J. Chem. Soc.*, 1889, **55**, 115; R. MELDOLA et E. HAWKINS, *J. Chem. Soc.*, 1893, **63**, 923; R. MELDOLA et F. BURLS, *J. Chem. Soc.*, 1893, **63**, 930. — (2) H. GOLDSCHMIDT et R. BRUBACHER, *Ber. d. chem. Ges.*, **24**, 1891, 2300. — (3) H. GOLDSCHMIDT et O. LOEW-BEER, *Ber. d. chem. Ges.*, 1905, **38**, 1098. — (4) W. MAC PHERSON, *Ber. d. chem. Ges.*, 1895, **28**, 2414; *Am. Chem. J.*, 1899, **22**, 364. — (5) R. WILLSTATTER et H. VERAGUTH, *Ber. d. chem. Ges.*, 1907, **40**, 1432. — (6) R. WILLSTATTER et J. PARNAS, *Ber. d. chem. Ges.*, 1907, **40**, 3971. — (7) K. AUWERS, *Ann. der Chem.*, 1908, **350**, 11; *Ber. d. chem. Ges.*, 1907, **40**, 2154; K. AUWERS et F. EISENLOHR, *Ber. d. chem. Ges.*, 1908, **41**, 415; K. AUWERS et E. WOLTER, *Ann. der Chem.*, 1931, **487**, 79. — (8) R. WILLSTATTER, E. ULBRECH, L. POGANY et C. MAIMERI, *Ann. der Chem.*, 1930, **477**, 161. — (9) W. B. TUCK, *J. Chem. Soc.*, 1909, **85**, 1809.

N° 16. — Recherches sur les lactones colorées.
Isooxindigo et benzonaphtyrone; par P. CHOVIN (2.4.43).

En dépit des efforts qui ont été consacrés à l'étude des corps connus sous le nom de « colorants de Pechmann » (1), il plane encore une incertitude sur leur constitution. Ce sont des dilactones substituées par deux restes arylliques, identiques ou différents (2), et qui, sous l'action des alcalis, donnent, entre autres produits, un diacide défini résultant de la fixation de deux molécules d'eau. Ce diacide, traité par un agent déshydratant, perd deux molécules d'eau et se transforme en un isomère du corps initial. Les colorants de Pechmann, qu'il serait plus exact de nommer les « chromogènes de Pechmann », sont fortement colorés en rouge; leurs isomères sont jaunes. Les premières formules qui rendent compte de ces transformations ont été proposées par Bogert et Ritter (3):

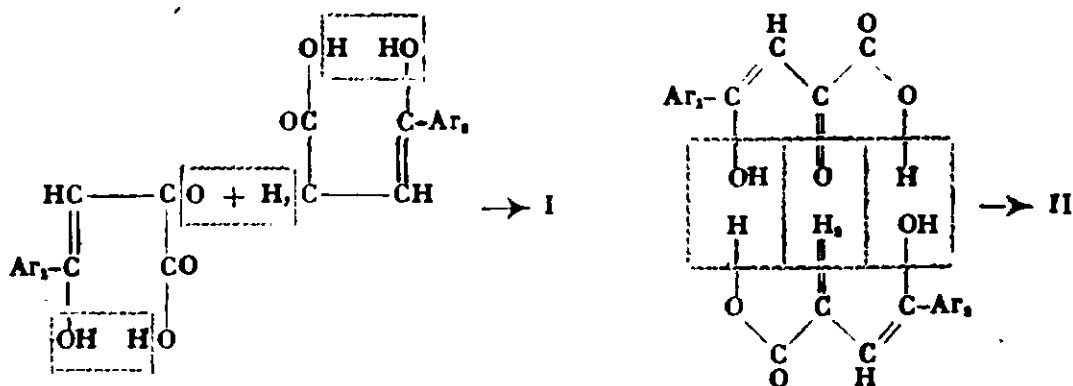


Selon ces auteurs, la formule I conviendrait à l'isomère rouge, car l'arrangement dilactonique central présenterait quelque analogie avec celui de l'indigo. En fait, Ch. Dufraisse et moi-même avons fait remarquer que l'analogie présumée était, en tout état de cause, plus étroite avec l'isooxindigo qu'avec l'indigo (4). Or, l'isooxindigo était inconnu, ce qui interdisait toute comparaison de couleur, mais son isomère, l'oxindigo, connu celui-là, étant jaune, nous avons préféré, pour le corps rouge, la formule II à la formule I, cette dernière nous paraissant devoir convenir, tout au plus, à un corps jaune.

A l'occasion d'une synthèse nouvelle des corps rouges (2,5) j'ai développé des arguments tendant, sous toute réserve, à confirmer cette manière de voir, et attribuant, en outre, la formule I à l'isomère jaune des colorants de Pechmann. Dans ce changement de formules, seule celle du diacide intermédiaire subsiste.

La synthèse en question consiste à condenser, sous l'influence du tribromure de phosphore, un acide aroylpyruvique: $\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$, sur un acide aroylpropionique: $\text{Ar}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$.

En elle-même, elle ne permet pas de discerner entre les deux constitutions, car les formules I et II peuvent s'en déduire toutes deux avec la même vraisemblance: pour s'en rendre compte, il suffit d'écrire les formules des acides de départ (sous forme énolique) en amorçant les cyclisations à réaliser:



L'analogie de la formule I avec celle de l'isooxindigo m'a incité à tenter la synthèse de ce produit, afin, d'une part, de rattacher la chimie des colorants de Pechmann à celle, mieux connue, des indigoides, et, d'autre part, d'élucider, si possible, le problème de la constitution des isomères en présence. Le présent mémoire est consacré à l'étude de l'isooxindigo et d'un de ses isomères, la dibenzonaphtyrone.

Passage à l'isooxindigo.

L'édification du nouveau système cyclique consiste à muer les substituants arylliques Ar₁ et Ar₂ de la formule I en groupes benzo flanquant les cycles furannique.

La solution réside dans la remarque suivante:

Le groupement énolique (oxhydryle et double liaison) des acides aroylpyruvique et aroylpropionique joue, dans la synthèse précédente, un rôle qui pourrait être

tenue par un oxhydriyle phénolique et par une double liaison de cycle aromatique (6). Tout revient à remplacer le groupement :

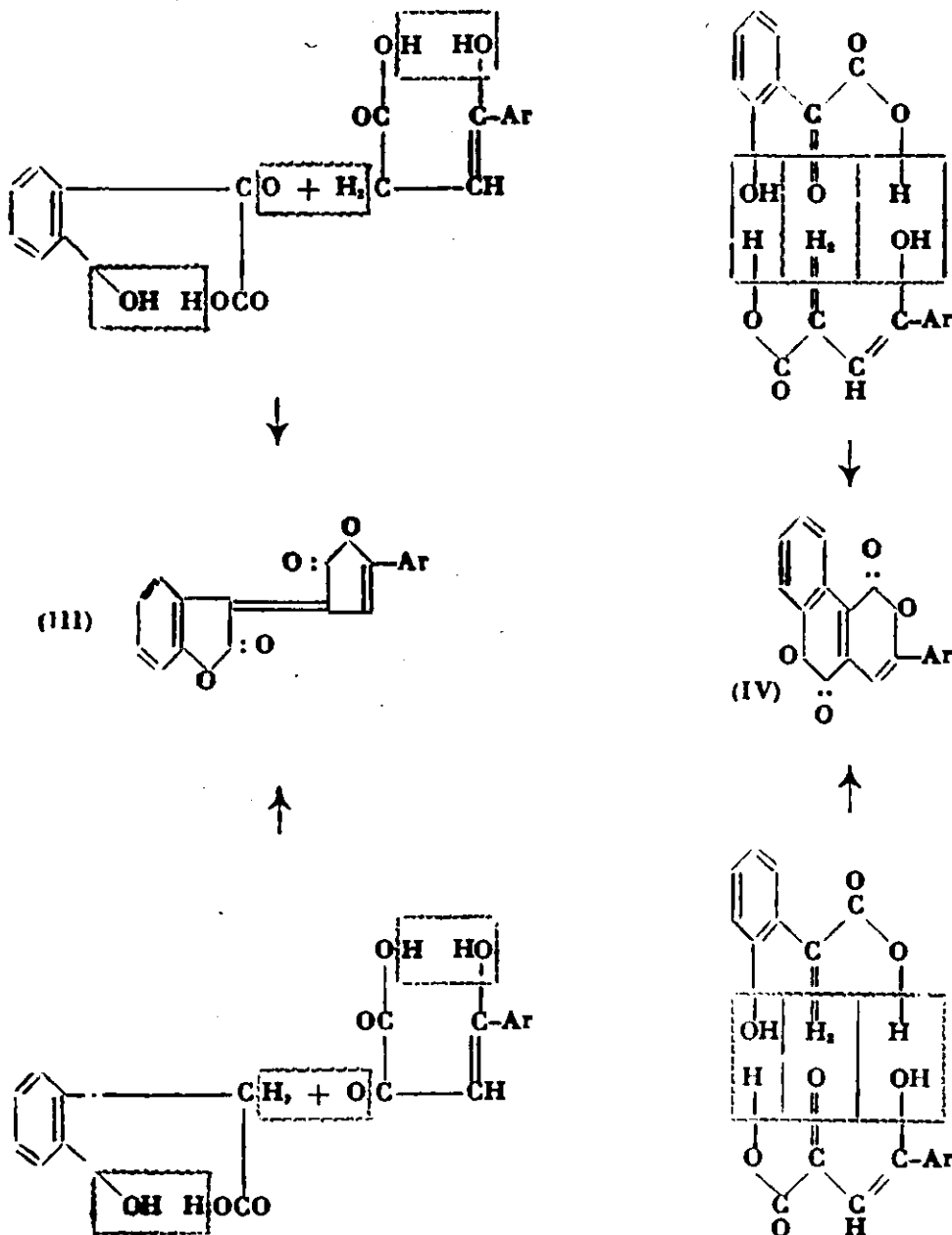


c'est-à-dire à substituer aux acides aroylpyruvique et aroylpropionique les acides o-hydroxyphénylglyoxylique et o-hydroxyphénylacétique :



On peut, chemin faisant, réaliser la synthèse de corps qui tiendraient à la fois des colorants de Pechmann (à deux substituants arylliques) et de l'isooxindigo (à deux groupes benzo) en ce sens qu'ils auraient simultanément un seul substituant aryllique et un seul groupe benzo.

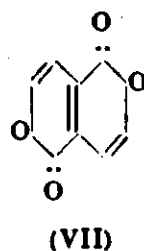
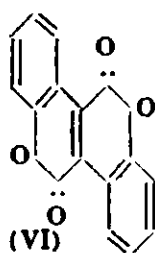
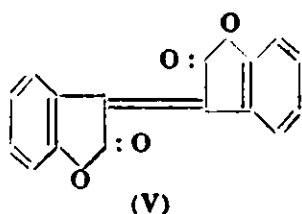
Pour y parvenir, il suffit d'opposer soit un acide aroylpyruvique à l'acide o-hydroxyphénylacétique, soit un acide aroylpropionique à l'acide o-hydroxyphénylglyoxylique. On a donc ainsi deux manières différentes d'aboutir au même produit. Mais il faut remarquer que sa formule n'est pas fixée par la synthèse et qu'elle peut être soit III, soit IV :



La synthèse a été conduite en prenant pour groupement arylique des acides aroylpyruvique et aroylpropionique, soit le reste phényle, soit le reste *p*-bromophényle. Les corps formés, $C_{11}H_{10}O_4$ et $C_{11}H_9O_4Br$, sont rouges à l'état cristallisé, et rouge-orangé en solution benzénique ou chloroformique. Le remplacement d'un groupe aryle par un groupe benzo a donc eu pour résultat une élévation de la teinte.

Si maintenant l'on condense, toujours en présence de tribromure de phosphore, l'acide *o*-hydroxyphénylglyoxylique sur l'acide *o*-hydroxyphénylacétique, on obtient un corps qui répond à la formule $C_{11}H_8O_4$, formule qui en fait un nouvel isomère de l'oxindigo (7). Il est jaune-orangé à l'état cristallisé, et ses solutions dans les solvants organiques sont jaunes. Ici encore, par rapport au corps monobenzo-monoarylé $C_{11}H_{10}O_4$ (III ou IV, $Ar = C_6H_5$), le remplacement d'un groupe aryle par un groupe benzo produit une nouvelle élévation de la teinte.

L'incertitude qui règne sur la formule des colorants de Pechmann règne ici aussi; il revient au colorant orangé deux formules possibles (V et VI) :



La formule V est celle de l'isooxindigo, la formule VI est celle d'une dibenzo-3.4.7.8-naphtyrone. En effet, avec Ch. Dufraisse (4), nous avons appelé l'arrangement moléculaire hypophétique VII une naphtyrone, par analogie avec les naphtyridines. Avec cette nomenclature, la formule II est celle d'une diaryl-3.7-naphtyrone, la formule IV, celle d'une aryl-3-benzo-7.8-naphtyrone.

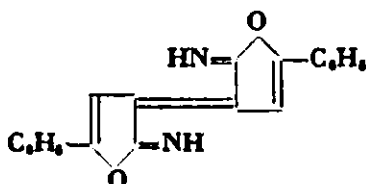
Le corps orangé V ou VI étant, de toute manière, dilactonique au même titre que le colorant de Pechmann, doit pouvoir se transformer en un isomère moins coloré, jaune vraisemblablement, de même que les colorants de Pechmann rouges se transforment en isomères jaunes. C'est ce que l'expérience vérifie, sans qu'il soit toutefois possible d'isoler cette fois le diacide intermédiaire. Si l'on traite le corps orangé par la potasse alcoolique à l'ébullition, il se forme un sel qu'un acide, même faible, tel l'acide acétique, transforme en un corps jaune serin, isomère du corps orangé initial. Le même corps jaune se forme aussi, et même plus facilement, par action directe de la formamide à l'ébullition sur l'isomère orangé (*).

On se trouve donc là en présence de deux isomères, l'un orangé, l'autre jaune, et pour lesquels il y a désormais lieu de faire un choix entre les formules V et VI. Si, en prolongement des vues de Bogert et Ritter, on attribue à l'isomère orangé la formule V, l'isomère jaune sera VI. Ce sera le contraire, d'après le raisonnement de Dufraisse et Chovin.

Constitution des deux isomères.

Le problème est d'importance, car il peut se résumer ainsi : des deux isomères en question, l'orangé et le jaune, l'un est certainement l'*isooxindigo* jusqu'alors inconnu. Est-ce l'orangé, est-ce le jaune? Rien, dans les faits connus à ce jour, ne permet de se prononcer en faveur de l'une des deux hypothèses.

(*) Vis-à-vis de la formamide, le colorant de Pechmann se comporte de manière toute différente. Il se transforme en un corps insoluble, fortement coloré en brun-vert et pour lequel l'analyse montre qu'il y a eu remplacement de deux atomes d'oxygène par deux groupes NH. Dans l'hypothèse où le colorant de Pechmann serait I, le corps en question serait :



Il en est de même pour les colorants monobenzo-monoarylés du type III ou IV ($Ar = C_6H_5$ ou C_6H_4Br).

Nous allons passer en revue les arguments qui pourraient être invoqués en faveur de l'une ou de l'autre des deux constitutions.

a) *Couleur*. — Pour lever l'indétermination, on pourrait tout d'abord songer à des arguments tirés de la comparaison des couleurs des corps étudiés. On ne peut avancer qu'avec une extrême prudence sur ce terrain mouvant, car l'étude générale des relations entre constitution et couleur n'est pas encore suffisamment avancée. En fait, dans le cas particulier qui nous occupe, il règne encore une certaine incohérence.

En effet, on pourrait se demander, quelle devrait être, *a priori*, la couleur de l'isooxindigo dans la série des isomères de l'oxindigo. L'oxindigo est jaune et l'oxindirubine est jaune-orangé. Doit-on en conclure que l'isooxindigo devrait être orangé? Il semble qu'on soit en droit de le faire si l'on compare les teintes des isomères soufrés correspondants : le thioindigo est, ainsi que la thioindirubine, rouge violacé, alors que l'isothioindigo, que j'ai obtenu par oxydation de l' α -hydroxythionaphtène par le bioxyde de sélénium (8,9), est violet foncé. Dans cette série, l'isoindigolde est plus coloré que l'indigolde. Par contre, cette comparaison n'a plus de sens si elle s'adresse, non plus aux isomères soufrés, mais aux isomères azotés : l'indigo est bleu, l'indirubine est violette et l'isoindigo est rouge : ici, l'isoindigolde est moins coloré que l'indigolde.

Il est donc préférable de s'adresser à des arguments d'ordre chimique pour tenter de savoir si l'isooxindigo est le corps orangé ou bien le jaune.

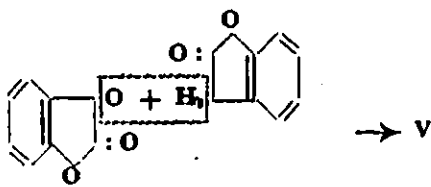
b) *Ozonolyse*. — Van Alphen (10) ayant pu scinder l'indigo en deux molécules d'isatine par l'ozone, il était indiqué d'essayer ce réactif successivement sur les deux isomères orangé et jaune. On aurait pu s'attendre à ce que l'isooxindigo V soit plus facilement attaqué que la dibenzonaphtyrone VI, en raison de la présence de la double liaison centrale. En fait, les isomères orangé et jaune sont attaqués tous deux par l'ozone, et les produits finaux de l'ozonolyse étant identiques, on ne peut pas tirer de conclusion définitive et sûre de cet essai.

L'isomère orangé en solution chloroformique donne un ozonide cristallisé, mais difficilement purifiable, qui, à l'hydrolyse ou par pyrogénéation, se décompose en acide salicyllique et en acide *o*-hydroxyphénylglyoxylique (ou sa lactone, la coumaranedione). Le corps jaune donne un dérivé incolore, recristallisable de l'acide acétique, et dont la formule brute $C_{12}H_8O_4$ correspond à la fixation d'une molécule d'oxygène O_2 sur le corps initial $C_{12}H_8O_3$. Par décomposition pyrogénée, ce corps blanc donne également de la coumaranedione, tout comme l'ozonide du corps orangé.

Ainsi qu'il a été dit, les produits finaux de l'action de l'ozone sont identiques, mais il y a lieu de prêter quelque attention aux produits intermédiaires. Seul des deux isomères, l'orangé donne un ozonide; le jaune donne un corps inhabituel dans ce genre de réaction, puisque c'est, ainsi qu'on l'a vu, le corps initial sur lequel s'est fixée une molécule d'oxygène O_2 . Il est prématuré d'émettre une hypothèse quelconque sur la constitution de ce produit, mais, par contre, par analogie avec ce qui se passe avec l'indigo, on pourrait supposer que l'ozonide formé serait bien celui de l'isooxindigo. En d'autres termes, il serait plus logique d'admettre que l'ozone s'est fixé sur la double liaison centrale de l'isooxindigo, de préférence à la double liaison commune aux deux cycles lactoniques de la naphtyrone.

On aurait là une première indication tendant à attribuer la formule de l'isooxindigo à l'isomère orangé.

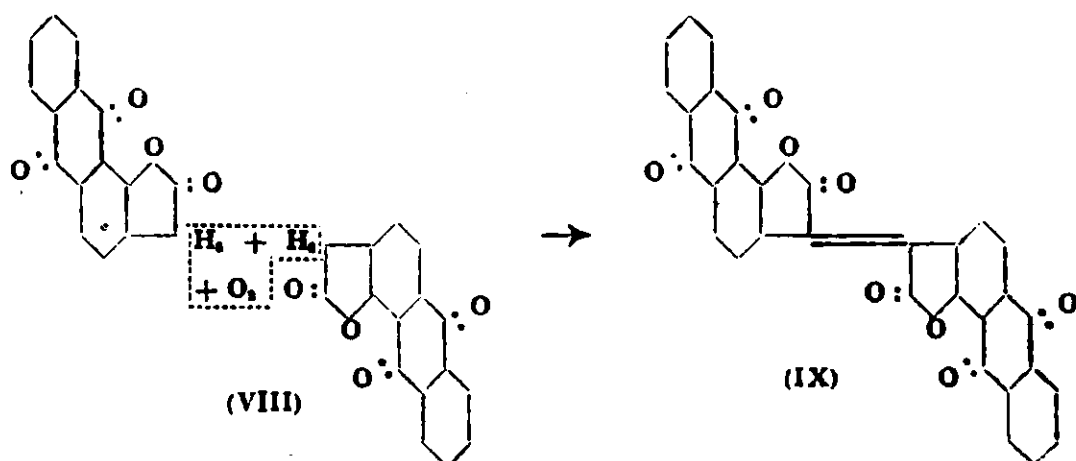
c) *Variantes de la synthèse*. — Un deuxième groupe d'arguments qui pourraient étayer semblable conclusion résulte de considérations se rapportant à certaines variantes de la synthèse de l'isomère orangé. Ainsi qu'il a été dit, l'isomère orangé se forme par la condensation de l'acide *o*-hydroxyphénylglyoxylique sur l'acide *o*-hydroxyphénylacétique, avec du tribromure de phosphore comme catalyseur. Dans ces conditions, le rendement est de 35 0/0 environ de la théorie. Or, si l'on s'adresse, non plus aux acides *o*-hydroxylés, mais à leurs lactones, la coumaranedione et l' α -coumaranone, le rendement monte à 60 0/0. Il n'est pas évident qu'il faille admettre, dans ce cas, que la condensation conduise d'emblée à la formule de l'isooxindigo :



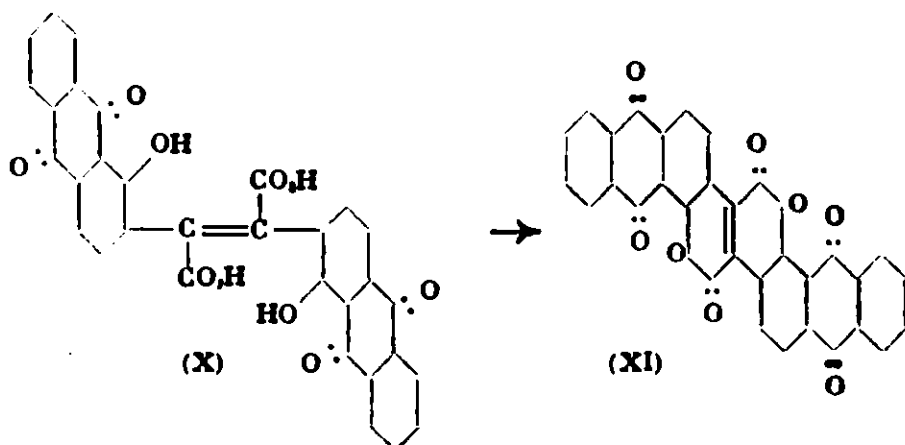
car il ne faut pas oublier en effet que la réaction se poursuit dans un milieu riche en acide bromhydrique, et que cet acide est susceptible d'ouvrir les cycles lactoniques des matières premières. On serait alors ramené à la synthèse à partir des molécules à chaînes ouvertes, synthèse qui peut mener aussi bien à V qu'à VI. Toutefois, le fait que le rendement s'élève notablement — il en est presque double — peut s'interpréter comme étant dû à une simplification majeure dans la réaction, puisqu'il n'y a plus qu'une seule molécule d'eau à éliminer au lieu de trois. Cette manière de voir serait alors en faveur de la constitution isoindigolde du corps orangé. Mais on conviendra qu'il s'agit là d'arguments de peu de poids.

d) *Analogies avec le phthaloylisoindigo de Marschalk et son isomère jaune.* — Dans un travail récent présentant d'étroites analogies avec celui-ci, et dont la publication a été provoquée par mes propres communications sur le sujet, Ch. Marschalk s'est trouvé placé devant pareille alternative.

Marschalk, ayant préparé la lactone de l'acide hydroxy-1-anthraquinonylacétique-2 (VIII), et ayant mis en évidence la réactivité du méthylène du cycle lactonique (11), a pu, en l'oxydant par le chlorure de thionyle, le chlorure de soufre, le chlorure ferrique, l'acide chromique ou le brome (12), obtenir dans chacune de ces réactions un même corps rouge orangé qu'il tient pour le diphtaloylisoindigo (IX).



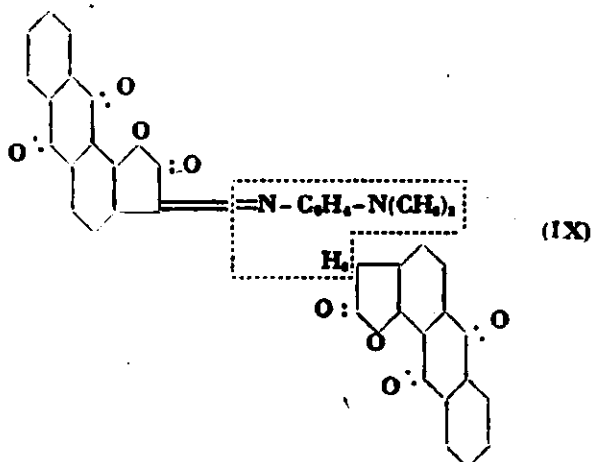
Par hydrolyse, il obtient un diacide X, qui, par cyclisation, donne directement un isomère, jaune celui-là, qu'il tient pour un dérivé de la naphtyrone XI.



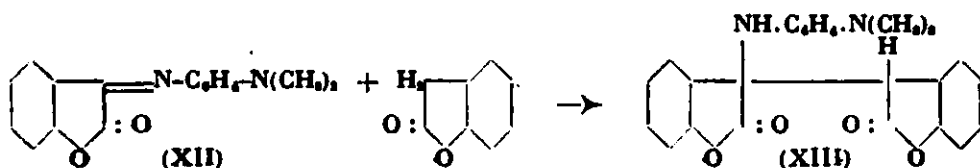
La situation des deux isomères orangé IX et jaune XI de Marschalk est analogue à celle des deux isomères orangé et jaune que j'ai préparés, et pour lesquels sont en compétition les formules V et VI. Marschalk s'oppose donc à nos conceptions précédentes en donnant des arguments dont les plus caractéristiques sont les suivants : l'acide hydroxy-1-anthraquinonylacétique-2 ne donne pas le corps orangé par oxydation ; il faut que cet acide ait subi une cyclisation préalable en lactone.

Par ailleurs, le dérivé *p*-diméthylamino-anilé de cette lactone se condense sur

une deuxième molécule de lactone pour donner le corps orangé IX par une synthèse typiquement indigolde.



Malheureusement, une synthèse analogue est impraticable dans la série de l'isooxindigo car le méthylène du cycle lactonique de l' α -coumaranone est loin d'être aussi réactif que celui de la lactone de l'acide hydroxy-1-anthraquinonylacétique-2. Déjà la formation du dérivé *p*-diméthylaminoanilé en β (XII) se heurte à de grandes difficultés en raison de la fragilité du cycle lactonique qui interdit l'emploi de tout catalyseur basique. Par ailleurs, il n'a pas été possible de réaliser la condensation de l'anile sur une deuxième molécule d' α -coumaranone, même en cherchant à isoler le dérivé intermédiaire XIII que l'on serait en droit d'attendre, d'après les travaux de Fries (13, 14, 15):



Par contre, un rapprochement d'un autre ordre peut être tenté entre les travaux de Marschalk et les miens. La méthode de formation du corps orangé IX par oxydation de la lactone de l'acide hydroxy-1-anthraquinonylacétique-2 au moyen du chlorure de soufre est d'un emploi généralisable, et constitue même, ainsi que j'ai pu le vérifier, un progrès important dans la préparation des indigolides et des isoindigolides symétriques.

Ainsi l'oxindol donne l'isoindigo (R^1 90 0/0); le β -oxythionaphtène, le thioindigo (R^1 75 0/0); la β -coumaranone l'oxindigo de Fries (R^1 50 0/0). Dans ce dernier cas, on voit l'avantage de la méthode puisque le procédé de Fries (13), long et délicat, ne donne l'oxindigo qu'avec un très faible rendement à partir de la même matière première.

Appliquée à l' α -coumaranone, la méthode donne uniquement l'isomère orangé avec un rendement de 30 à 50 0/0. Il y a donc là une analogie complète avec la synthèse décrite par Marschalk. Dans les deux cas, l'oxydation de la lactone correspondante donne l'isomère le plus coloré. Il y a là un argument supplémentaire pour attribuer la formule de l'isooxindigo à l'isomère orangé et, par suite, la formule de la dibenzonaphtyrone à l'isomère jaune.

Ces conclusions s'opposent à celles auxquelles nous étions parvenus antérieurement, et qui reposaient, ainsi qu'on l'a vu, sur des arguments tirés de la couleur des composés en présence. La difficulté d'une telle étude vient de la trop grande facilité avec laquelle les cycles lactoniques des matières premières aussi bien que ceux des produits finis sont susceptibles de s'ouvrir. Les isomérisations spontanées sont toujours à craindre et les conclusions sont, de ce fait, toujours incertaines. Il semble néanmoins, ainsi que je le faisais pressentir dans un travail récent (16), qu'il faudra revenir à la conception première de Bogert et Ritter, et interchanger les formules des deux séries rouge et jaune des colorants de Pechmann et de leurs isomères, et des corps qui en dérivent. Je pense publier prochainement des arguments décisifs dans ce sens.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

(Avec M^{lle} Madeleine Couallier.)*Composé* $C_{11}H_{10}O_4$ (III ou IV, Ar = C_6H_5).

Première préparation. — On chauffe pendant vingt minutes à 125° 0,26 g d'acide o-hydroxyphénylacétique, 0,24 g d'acide benzoylpyruvique et 0,15 cm³ de Br₂P. Lorsque tout dégagement d'HBr a cessé, on reprend par un peu d'alcool et lave par centrifugation plusieurs fois avec ce solvant. Rendement 16 à 22 0/0.

Autre préparation. — On traite dans les mêmes conditions 0,21 g d'acide o-hydroxyphénylglyoxylque et 0,31 g d'acide β -benzoylpropionique. Rendement 5 0/0. Dans les deux cas le produit est purifié par cristallisations répétées dans le benzène. Fusion instantanée au bloc d'or (*): $269^\circ,5$.

Le corps est en cristaux rouges, moyennement solubles dans le benzène, l'acide acétique et le chloroforme, très peu solubles dans l'alcool.

Analyse:

Calculé pour $C_{11}H_{10}O_4$: C 74,47; H 3,46. Trouvé: C 74,20; 74,38; H 3,54; 3,53.

Composé $C_{11}H_9O_4Br$ (III ou IV, Ar = C_6H_4-Br).

On chauffe comme précédemment 0,33 g d'acide o-hydroxyphénylglyoxylque et 0,52 g d'acide p-bromobenzoylpropionique en présence de 0,25 cm³ de Br₂P. Après réaction, on lave à l'alcool. Rendement de 22 à 25 0/0. Cristaux rouges.

Analyse:

Calculé pour $C_{11}H_9O_4Br$: C 58,55; H 2,46. Trouvé: C 58,24; H 2,46.

Composé $C_{11}H_8O_4$ (V ou VI).

Préparation à partir des acides libres. — On chauffe pendant 10 à 12 minutes à 130° 0,91 g d'acide o-hydroxyphényl-acétique et 0,83 g d'acide o-hydroxyphénylglyoxylque, en présence de 0,50 cm³ de Br₂P. Après réaction, on lave à l'alcool par centrifugation. Rendement 32 à 36 0/0. Cristaux orangés recristallisés du benzène. Fusion instantanée: 283° .

Préparation à partir des lactones par condensation sulfurique. — On dissout 0,4 g d' α -coumaranone et 0,4 g de coumaranedlone dans 1 cm³ d'acide acétique. On ajoute, en refroidissant, 5 cm³ d'acide sulfurique concentré. On laisse 5 heures en contact et verse sur glace, puis lave avec une solution de bicarbonate de sodium. On termine par une recristallisation en acide acétique puis en benzène. Rendement 3 à 5 0/0.

Préparation à partir des lactones par condensation au Br₂P. — On chauffe 13 minutes à 135° - 140° , 0,21 g d' α -coumaranone et 0,21 g de coumaranedione en présence de 1 cm³ de Br₂P. On termine comme il a été dit. Rendement 50 à 58 0/0.

Préparation par oxydation de l' α -coumaranone par SOCl₂. — On chauffe une heure à 130° 0,76 g d' α -coumaranone et 0,86 g de SOCl₂ en présence de 1 cm³ de toluène. On isole par centrifugation et lave à l'alcool. Rendement 15 à 20 0/0.

Préparation par oxydation de l' α -coumaranone par le chlorure de soufre. — On chauffe pendant 10 minutes à 170° 0,1 g d' α -coumaranone et 0,2 g de chlorure de soufre en présence de 0,25 cm³ de xylène. On isole par centrifugation, lave à l'éther et au sulfure de carbone. Rendement 30 à 50 0/0.

Analyse:

Calculé pour $C_{11}H_8O_4$: C 72,71; H 3,05. Trouvé: C 72,62; H 3,11.

(*) La méthode du bloc d'or, décrite par Ch. Dufraisse et P. Chovin (18) permet de déterminer des points de fusion très élevés, allant jusqu'à 500° C. Il n'est pas rare qu'elle fournisse des valeurs supérieures de plusieurs dizaines de degrés à celles qui ont été déterminées par les méthodes courantes, par exemple au bain d'acide: cela tient au fait que, dans ce cas, le corps chauffé longtemps à température élevée se décompose partiellement avant de fondre, d'où il résulte un abaissement notable du point de fusion.

Action de l'ozone sur l'isomère orangé.

On dissout 10 mg de colorant orangé dans 60 cm³ de tétrachlorure de carbone et on fait passer dans la solution obtenue un courant d'oxygène ozoné jusqu'à disparition de la coloration. On fait aussitôt le vide sur la solution et on chasse le tétrachlorure sous vide à basse température. Il reste dans le ballon un produit blanc cristallin enrobé d'huile. Tous les essais de recristallisation du produit blanc ont échoué, de même que les essais de lavage en vue de séparer l'huile. Néanmoins des cristaux isolés à l'aiguille et portés sur bloc chaud se décomposent avec émission de gaz. Il s'agit donc là d'un ozonide.

L'ensemble cristaux plus huile est repris par l'acide acétique, puis porté à l'ébullition. On chasse l'acide acétique sous vide puis on sublime sous vide. On recueille quelques rares cristaux blancs d'acide salicylique (caractérisé par son point de fusion et la réaction au chlorure ferrique) et 4,9 mg de coumaranedione (Identifiée par son point de fusion, par sa transformation en acide o-hydroxyphényl-glyoxylique après reprise à l'eau, par la réaction de l'indophénine avec le thiofène et par son spectre d'absorption).

Composé jaune C₁₁H₈O₄ (V ou VI).

Préparation par hydrolyse alcaline de l'isomère orangé. — On chauffe 0,2 g du composé orangé précédent dans 1 cm³ de potasse alcoolique à 10 0/0. On maintient l'ébullition pendant 1/2 heure. Au bout de ce temps on ajoute 2 cm³ d'acide acétique et 5 cm³ d'alcool afin de dissoudre le sel formé, et on verse la solution claire, centrifugée si besoin, dans un grand excès d'eau. Il précipite lentement un corps jaune serin qui, après recristallisation dans le benzène, fond instantanément à 305°. Rendement quantitatif.

Passage direct de l'isomère orangé à l'isomère jaune par la formamide. — On chauffe 0,1 g d'isomère orangé dans 2 cm³ de formamide à l'ébullition jusqu'à décoloration de la solution. Après refroidissement, le corps jaune serin précipite avec un rendement de 60 0/0. Cette préparation le donne pur d'emblée.

Analyse:

Calculé pour C₁₁H₈O₄: C 72,71; H 3,05. Trouvé: C 72,14; 72,27; 72,04; H 2,99; 3,21; 3,26.

Propriétés. — Le corps jaune est lentement soluble dans la soude diluée, plus lentement encore dans le carbonate de sodium. Un acide minéral précipite le corps jaune inaltéré de ses solutions alcalines.

Action de l'ozone sur le composé jaune C₁₁H₈O₄.

L'action de l'ozone peut s'étudier aussi bien en solution chloroformique qu'en solution acétique.

On dissout 62 mg de corps jaune dans 100 cm³ d'acide acétique et fait passer un courant d'oxygène ozoné jusqu'à décoloration. Par concentration de la solution sous vide, on obtient 27,3 mg d'un corps blanc cristallisé, recristallisable dans l'acide acétique avec un excellent rendement. F. 269°.

Analyse:

Calculé pour C₁₁H₈O₄: C 64,85; H 2,72. Trouvé C 64,85; H 2,84.

Ce corps blanc, chauffé sous vide poussé en bain métallique à 200° se décompose rapidement: 2 anneaux subliment dans le tube, un anneau blanc de corps blanc inaltéré et un anneau jaune de coumaranedione (identifiée par son point de fusion et par la réaction de l'indophénine).

Oxindigo C₁₁H₈O₄.

On chauffe pendant 10 minutes à 170° 0,1 g d' α -coumaranone avec 0,2 g de chlorure de soufre récemment distillé (Eb: 139°), en présence de 0,25 cm³ de xylène. Après refroidissement, on lave à l'éther puis au sulfure de carbone. Rendement 50 0/0.

Après recristallisation dans l'acide acétique, Fusion instantanée: 336°. Le produit préparé par la technique de Fries (13), fond également à 336° (Fries indique 272° avec décomposition).

Isoindigo C₁₁H₁₁O₂N₂.

On chauffe pendant 5 à 6 minutes à 125°, 63 mg d'oxindol (*) avec 0,125 g de chlorure de soufre et 1,5 cm³ de xylène. Après refroidissement on centrifuge et lave à l'éther et au sulfure de carbone. Rendement 90 0/0. Fusion instantanée après plusieurs recristallisations dans la tétraline : 406°.

Thloindigo C₁₁H₉O₂S₂.

On chauffe pendant 10 minutes à 120°, 0,20 g de β -hydroxythlonaphtène avec 0,27 g de chlorure de soufre en présence de 1,5 cm³ de xylène. Après refroidissement on centrifuge et lave à l'éther et au sulfure de carbone. Rendement 75 0/0. Après recristallisation dans la tétraline F : 358°.

Action de la formamide sur le colorant de Pechmann C₁₆H₁₁O₄.

On porte à l'ébullition pendant 1/4 d'heure 0,2 g de colorant de Pechmann dans 20 cm³ de formamide. Il se forme un corps brun-vert, à peu près insoluble dans la plupart des solvants, même dans le nitrobenzène et la tétraline. Rendement 75 0/0. F > 500°.

Analyse du produit brut :

Calculé pour C₁₆H₁₁O₄N₂ : C 76,47; H 4,46; N 8,91. Trouvé : C 75,93; H 4,47; N 8,52.

Action de la formamide sur le composé C₁₁H₁₁O₄ (III ou IV, Ar : C₆H₅).

On porte à l'ébullition pendant 1/4 d'heure 0,2 g de ce composé dans 10 cm³ de formamide. Au refroidissement, il précipite un corps jaune brun à reflets verdâtres renfermant de l'azote, très peu soluble dans les solvants organiques. F. instantanée 305°.

Action de la formamide sur le composé C₁₁H₉O₄Br (III ou IV, Ar : C₆H₄-Br).

En opérant de la même manière, on recueille un produit jaune brun, renfermant de l'azote, très peu soluble dans les solvants organiques. F. instantanée : 339°.

Coumaranedione- β -p-diméthylaminoanile]-3 : C₁₁H₁₁O₂N₂ (XII).

On dissout 0,5 g d' α -coumaranone et 0,55 g de *p*-nitrosodiméthylaniline dans 10 cm³ d'alcool et on ajoute 0,5 cm³ de pipéridine. On maintient 2 heures à 50°, puis on laisse refroidir et on ajoute 3 cm³ d'eau. Après 15 minutes, on filtre et recristallise dans l'alcool par concentration sous vide. Rendement 37 0/0. F. 245°.

(1) V. PECHMANN, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 1882, 15, 881. Pour une bibliographie complète de la question jusqu'en 1938, voir (5). — (2) P. CHOVIN, *C. R. Ac. Sc.*, 1937, 804, 360. — (3) M. T. BOGERT et J. J. RITTER, *Proc. National Acad. Sc. Washington*, 1924, 10, 363; *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1924, 46, 2871. — (4) Ch. DUFRAISSE et P. CHOVIN, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1934, 1, 771 et 790. — (5) P. CHOVIN, *Ann. de Chim.* (11), 1938, 9, 447. — (6) P. CHOVIN, *C. B. Ac. Sc.*, 1940, 211, 474. — (7) P. CHOVIN, *C. R. Ac. Sc.*, 1941, 212, 549. — (8) P. CHOVIN, *C. B. Ac. Sc.*, 1942, 215, 419. — (9) P. CHOVIN, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1944, 11, 91. — (10) J. van ALPHEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1938, 57, 911. — (11) Ch. MARSCHALK, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 9, 801. — (12) Ch. MARSCHALK, *Bull. Soc. Chim.*, (5) 1942, 9, 826. — (13) K. FRIES et A. HASSELBACH, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 1911, 44, 124. — (14) K. FRIES, A. HASSELBACH et L. SCHRÖDER, *Ann. d. Chem.*, 1914, 405, 346. — (15) K. FRIES et K. BARTENS, *Ann. der Chem.*, 1925, 442, 257. — (16) P. CHOVIN, *C. B. Ac. Sc.*, 1942, 215, 466. — (17) STOLLÉ, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 1914, 47, 2120. — (18) Ch. DUFRAISSE et P. CHOVIN, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1934, 1, 771. — (19) Shigehcko SUGASAWA, SAO SATODA et SIRO TANAISAWA, *J. pharmac. Japan*, 1938, 58, 29.

(Service des Recherches Scientifiques
du Laboratoire Municipal de Paris).

(*) L'oxindol n'a pu être obtenu par la méthode de Stollé (17). Il faut, ainsi que l'ont indiqué des auteurs japonais (19) utiliser davantage de chlorure d'aluminium (1,8 partie pour une partie de chloracétanilide).

N° 17. — Sur l'isothioindigo, le thinnaphène-3-noumarone-3'-indigo et la difenzo-3.4.7.8-monothianaphtyrone; par P. CHOVIN (3.4.43).

Le problème de la couleur de l'indigo a toujours préoccupé de nombreux chercheurs. On est parvenu, dans ces derniers temps, à une représentation qui n'est sans doute pas encore définitive, mais qui, cependant, est déjà satisfaisante, en appliquant à ce composé les derniers enseignements de la mésomérie (1, 2, 3). De toute manière, c'est un problème sûrement ardu, mais qui le devient encore bien davantage lorsqu'on l'étend aux isomères de l'indigo, c'est-à-dire lorsqu'on veut expliquer l'élévation de la teinte qui se manifeste lors du passage de l'indigo à l'indirubine puis à l'isoindigo.

Les comparaisons dans les séries voisines, celles des indigoides soufrés, d'une part, et oxygénés, d'autre part, sont interdites, car certains des isomères correspondants, ou bien ne sont pas encore décrits — tel est le cas de l'isothioindigo (IV b) — ou bien le sont insuffisamment : deux isomères, l'un orangé, l'autre jaune, sont en compétition pour la formule de l'isooxindigo. Bien que, selon toute vraisemblance, il faille considérer que c'est l'isomère orangé qui a la constitution isoindigolde, les arguments décisifs font encore défaut (4).

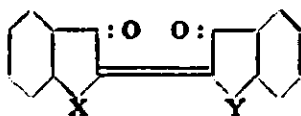
Cependant, on peut déjà remarquer que l'oxindirubine est jaune-orangé alors que l'oxindigo est seulement jaune. Si l'isooxindigo devait être le corps orangé, l'ordre d'élévation de la teinte dans la série de l'oxindigo irait de l'isooxindigo à l'oxindirubine puis à l'oxindigo. Mais si l'isooxindigo devait être le corps jaune, la teinte s'élèverait simultanément de l'oxindirubine à l'oxindigo et à l'isooxindigo. Dans chacune des deux hypothèses il y aurait, par rapport à la série de l'indigo, une anomalie, qui, dans le premier cas, consisterait en l'intervention de l'ordre d'élévation de la teinte, et, dans le second cas, résiderait dans la teinte anormalement profonde de l'isomère à structure intermédiaire, l'oxindirubine.

Il y a là une singularité qui n'est pas sans compliquer les relations entre structure et couleur, telles qu'on pouvait les considérer à l'exemple de l'indigo et de ses isomères.

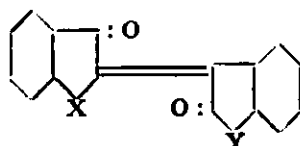
Il existe encore deux séries d'indigoides qui ne doivent pas être négligées pour l'étude générale de la couleur des composés qui s'y rattachent : celles des indigoides mixtes azotés et soufrés d'une part, soufrés et oxygénés, d'autre part.

Dans la série des indigoides mixtes azotés et soufrés, c'est l'indirubine II qui a la teinte la plus profonde (violet franc). Viennent ensuite dans l'ordre d'élévation : l'indirubine III (violet rouge), l'indigo I (rouge violet), puis l'isoindigo IV (rouge vineux).

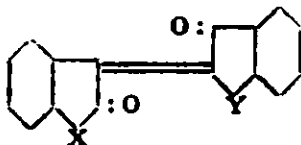
Donc ici, ce sont les deux indirubines II et III qui viennent en tête. Il n'y a par conséquent aucune relation avec la série de l'indigo vrai.



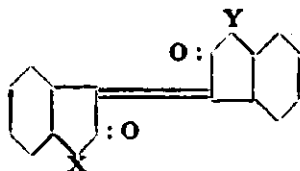
(I) : X = NH; Y = S
(Ia) : X = S; Y = O
(Ib) : X = S; Y = S



(II) : X = NH; Y = S
(IIa) : X = S; Y = O



(III) : X = NH; Y = S
(IIIa) : X = S; Y = O



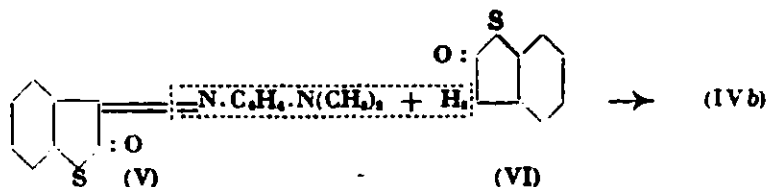
(IV) : X = NH; Y = S
(IVa) : X = S; Y = O
(IVb) : X = S; Y = S
(IVc) : X = O; Y = O

Dans la série des indigoides mixtes soufrés et oxygénés, l'indigolde proprement dit (I a) est connu. C'est un corps rouge, dont les solutions sont jaune orangé. Des deux indirubines possibles II a et III a, seule la première (II a) est décrite : elle est rouge en solution. Quant à l'isoindigolde (IV a), sa synthèse n'a pas encore été tentée.

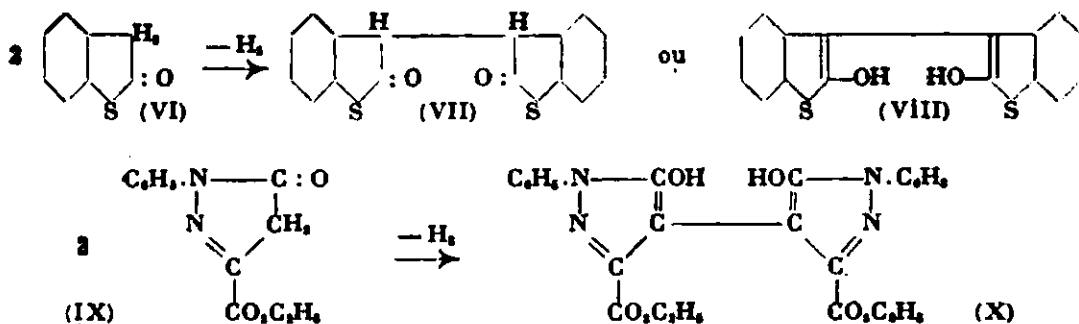
Il était donc intéressant d'essayer de réaliser la synthèse, d'une part de l'isothioindigo (IV b), et d'autre part, des composés II a et III a, c'est-à-dire du thionaphtène-3-coumarone-2'-indigo et du thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo, afin de juger de leurs couleurs respectives et d'accumuler ainsi des données supplémentaires relativement à l'étude générale des rapports entre constitution et couleur.

Isothioindigo (IV b).

Le genre de réaction classique auquel on doit songer en premier lieu lorsqu'on désire bâtir une molécule indigoïde est la condensation d'un anile en β sur un dérivé du type indoxyle. Ici, il faudrait condenser le thionaphtènequinone- β -diméthylamino-anile-3 (V) sur l' α -hydroxythionaphtène (VI).



Or, cette synthèse n'a pu être réalisée, car la réaction préliminaire qui aurait dû conduire à l'anile intermédiaire V, et qui consiste à faire réagir l' α -hydroxythionaphtène sur la *p*-nitrosodiméthylaniline, a pris un tour inattendu : il s'est formé avec un rendement de 75 0/0, un composé blanc qui n'est autre que le leuco de l'isothioindigo (VII ou VIII). Dans cette réaction, la *p*-nitrosodiméthylaniline s'est comportée comme un oxydant doux. Cette action de la *p*-nitrosodiméthylaniline n'est pas exceptionnelle : des analogies ont été signalées dans la littérature. Ainsi l'ester éthylique de l'acide phényl-1-pyrazolonecarboxylique-3 (IX), traité par la *p*-nitrosodiméthylaniline, subit une condensation oxydante analogue (5) et conduit au diester éthylique de l'acide diphenyl-1.1'-dihydroxypyrazolyl-4.4'-dicarboxylique-3.3' (X).



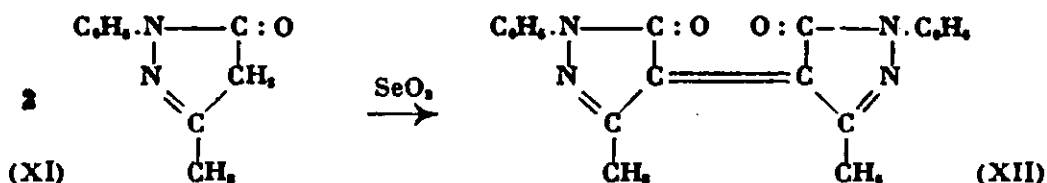
Le nitrosobenzène lui-même, au lieu de conduire à l'anile correspondant, a également oxydé l' α -hydroxythionaphtène et le même leucoisothioindigo est issu de cette réaction.

Le leucoisothioindigo, contre toute attente, est résistant à l'oxydation. Il n'a pas été possible, par les moyens ordinaires, de passer à l'isothioindigo. Les divers essais entrepris dans ce sens ont tout au plus conduit à une résine violette incristallisable.

Un autre moyen d'aboutir à l'isothioindigo consisterait à oxyder directement l' α -hydroxythionaphtène ; c'est une réaction qui conduit régulièrement de l'oxindol à l'isindigo, du β -hydroxythionaphtène au thioindigo, de la β -coumaranone à l'oxindigo (4). Les oxydants préconisés par Marschalk (6) (chlorure de thionyle, chlorure de soufre, chlorure ferrique) vraisemblablement trop énergiques, transforment l' α -hydroxythionaphtène en une résine violette incristallisable. Il en est de même du ferricyanure de potassium, et de quelques autres.

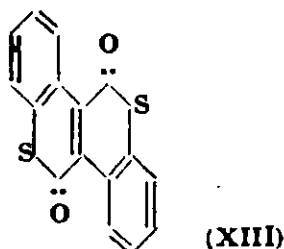
Par contre, l'emploi du bioxyde de sélénium, dans l'alcool refroidi à 0°, m'a permis de recueillir un corps en cristaux violets, recristallisable du benzène, et auquel l'analyse assigne la formule $C_{11}H_6O_2S$. C'est donc bien l'isothioindigo attendu.

Il est rare que l'oxyde de sélénium provoque de telles condensations. Cependant certains cas analogues ont été signalés. Ainsi, le bleu de pyrazol de Knorr (XII) se forme à partir de la phényl-1-méthyl-3-pyrazolone (XI) sous l'influence de l'oxyde de sélénium en solution acétique (5) :



J'ai vérifié, en outre, qu'avec le même réactif, le β -hydroxythionaphtène s'oxyde en thioindigo (I b). Il est donc hors de doute que le produit résultant de l'action du bioxyde de sélénium sur l' α -hydroxythionaphtène est bien l'isothioindigo.

L'isothioindigo est très soluble dans les solvants organiques. Pur, il fond instantanément au bloc d'or à 224° en se décomposant. Il n'est pas sublimable. Il se dissout dans la soude alcoolique en se détruisant : la solution est jaune. Un acide en reprécipite un produit amorphe d'où il a été impossible de retirer un produit cristallisé. Cette circonstance s'oppose à l'espoir d'obtenir son isomère possible qui serait la dibenzo-dithianaphtyrone (XIII) (*).



La couleur de l'isothioindigo étant violette, est bien plus prononcée que celles de ses isomères, le thioindigo et la thioindirubine. On peut donc énoncer la remarque suivante : dans la série du thioindigo, l'ordre d'élévation de la teinte est inverse de celui de la série de l'indigo.

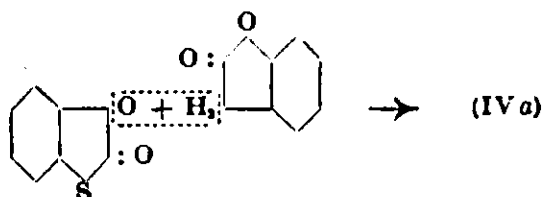
Thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo (IV a)

et

Thionaphtène-3-coumarone-2'-indigo (III a).

Ces deux colorants manquaient dans la série des indigoldes mixtes soufrés et oxygénés. Leur synthèse a été tentée, mais seule celle du thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo (IV a) a pu être menée à bien. Celle de son isomère (III a) a échoué, que l'on ait tenté de condenser la thionaphtènequinone sur la β -coumaranone ou bien le coumaranedione-[*p*-diméthylaminoanile]-2 sur l' α -hydroxythionaphtène.

Le thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo (IV a) résulte de la condensation directe de la thionaphtènequinone sur l' α -coumaranone en présence d'anhydride acétique :

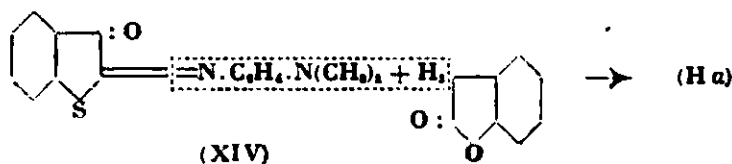


C'est un corps jaune-orangé dont les solutions sont jaunes. Pour pouvoir comparer sa couleur à celle de ses deux autres isomères, il a fallu en réaliser la synthèse.

Fries et Bartholomäus (8), en condensant la coumaranedione sur le β -hydroxythionaphtène, obtiennent le thionaphtène-2-coumarone-3'-indigo (II a). Le même

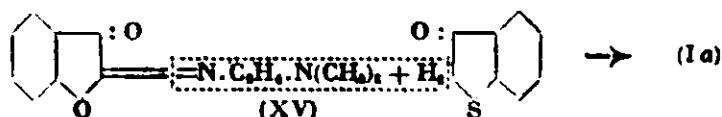
(*) Pour la nomenclature, voir (7).

corps résulte, ainsi que j'ai pu le constater, de la condensation du thlonaphtène-quinone- $[p$ -diméthylaminoanile]-2 (XIV) sur l' α -coumaranone :



C'est également un corps rouge, mais dont les solutions sont rouge-clair.

Quand à l'indigoïde proprement dit, le thlonaphtène-2-coumarone-2'-indigo (I a), les mêmes auteurs (8) l'ont obtenu en condensant le coumaranedione- $[p$ -diméthylamino-anile]-2 (XV) sur le β -hydroxythionaphtène.



Il se forme un composé d'addition intermédiaire que l'on peut éviter, ce qui simplifie la technique, en conduisant la condensation dans l'anhydride acétique au lieu du toluène.

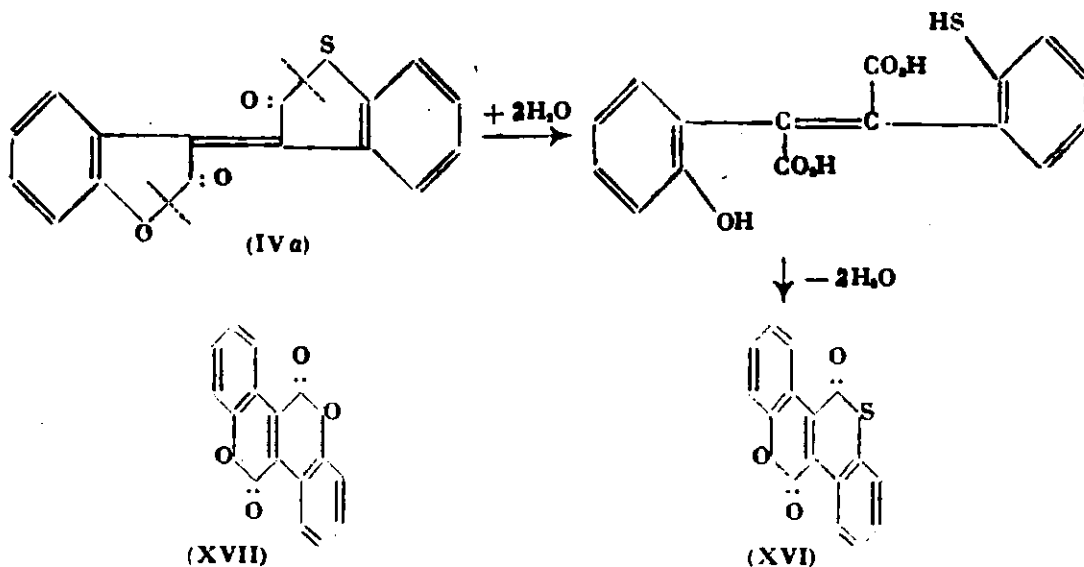
C'est un corps rouge dont les solutions sont jaune-orangé.

Ainsi, bien que le quatrième isomère possible, du type indirubine, fasse défaut dans cette série, on peut dire, qu'en ce qui concerne les trois autres, une anomalie se manifeste par rapport à la série de l'indigo : la teinte de l'indigoïde du type indirubine (II a) est plus profonde que celles de l'indigoïde vrai (I a) et de l'isoindigoïde (IV a).

Dibenzo-3.4.7.8-monothianaphtyrone (XVI).

La molécule du thlonaphtène-3-coumarone-3'-indigo (IV a), isoindigoïde mixte soufré et oxygéné, comporte deux cycles dont l'un est lactonique, et l'autre est l'isologue sulfuré d'un cycle lactonique. Ces deux cycles s'ouvrent sous l'influence des alcalis, et si l'on traite par un acide la solution alcaline résultante on n'est pas le corps initial qui est régénéré : il se forme un isomère moins coloré, jaune d'or.

La suite des transformations peut se schématiser ainsi :



Le corps formé (XVI) est donc la dibenzo-3.4.7.8-monothianaphtyrone (*). Il s'obtient également par l'action directe de la formamide à l'ébullition sur le thlonaphtène-3-coumarone-3'-indigo (IV a).

C'est un corps jaune recristallisable du benzène.

(*) Pour la nomenclature, voir (7).

En fait, les deux isomères (IV a), jaune orangé, et (XVI), jaune, sont dans une situation analogue à celle des corps jaune orangé et jaune isologues oxygénés que j'ai décrits précédemment (4) et dans lesquels l'atome de soufre des corps (IV a) et (XVI) est remplacé par un atome d'oxygène. Il s'agit de l'isooxindigo (IV c) et de la dibenzo-3.4.7.8-naphtyrone (XVII), deux nouveaux isomères de l'oxindigo. Une incertitude règne sur les constitutions réciproques de ces deux corps, incertitude qui devrait donc se retrouver identique dans le cas présent. Mais si le corps orangé, isindigoïde mixte qui résulte de la condensation de la thionaphtènequinone sur l' α -coumaranone devait avoir la constitution XVI, il faudrait admettre, lors de sa formation, une ouverture préalable des cycles des matières premières. Or, la synthèse de ce corps orangé s'opère au sein de l'anhydride acétique à l'ébullition, c'est-à-dire dans des conditions et en présence d'un réactif tels que les cycles en question ont bien davantage tendance à se fermer plutôt qu'à s'ouvrir.

Il en résulte qu'on peut considérer comme démontrées les structures IV a et XVI pour les indigoïdes mixtes isomères, respectivement orangé et jaune. Par voie de conséquence, il y a là une indication supplémentaire tendant à attribuer aux deux nouveaux isomères de l'oxindigo, décrits dans le mémoire précédent (4), les corps orangé et jaune, les constitutions respectives de l'isooxindigo (IV c) et de la dibenzo-3.4.7.8-naphtyrone (XVII).

PARTIE EXPERIMENTALE.

(Avec Mlle Madeleine Couallier.)

Leuco-isothioindigo $C_{11}H_8O_2S_2$ (VII ou VIII).

Première préparation. — On dissout, d'une part, 0,300 g d' α -hydroxythionaphtène dans 4 cm³ d'alcool, et d'autre part, 0,300 g de *p*-nitrosodiméthyl-aniline dans 2 cm³ d'alcool. On mélange les deux solutions après les avoir refroidies à 0°. On maintient une heure à cette température, puis on ajoute 1 cm³ d'eau distillée. On centrifuge après 20 minutes.

On fait deux clairçages à l'alcool et un à l'éther, et l'on obtient 0,23 g de produit brut, soit un rendement de 80 0/0 par rapport à la théorie.

Deuxième préparation. — On dissout, d'une part, 0,300 g d' α -hydroxythionaphtène dans 2 cm³ d'alcool et, d'autre part 0,220 g de nitrosobenzène dans 2 cm³ d'alcool. On refroidit les deux solutions, on les mélange et on maintient une heure et demie à 0°. On centrifuge et clairce plusieurs fois à l'éther. On obtient 0,22 g de leuco-isothioindigo, soit un rendement de 72 0/0.

La corps blanc obtenu est recristallisé plusieurs fois dans le chloroforme. F. instantanée: 260°.

Analyse:

Calculé pour $C_{11}H_8O_2S_2$: C 64,42; H 8,37; S 21,45;

Trouvé: C 64,17; 64,22; H 8,59; 8,28; S 22,34; 21,78.

Isouthioindigo $C_{11}H_8O_2S_2$ (IV b).

On dissout, d'une part, 1 g d' α -hydroxythionaphtène dans 10 cm³ d'alcool, puis, d'autre part, 0,37 g de bioxyde de Sélénium SeO_2 dans 4 cm³ d'alcool. On mélange les solutions après les avoir refroidies à 0° et on maintient 2 heures à cette température. On filtre, et après une première recristallisation dans 30 cm³ de benzène, dans lequel le sélénium noir qui s'est formé simultanément est insoluble, on obtient 0,35 g d'isouthioindigo, soit un rendement de 36 0/0 de la théorie.

Après une seconde recristallisation dans 25 cm³ de benzène, menée, comme la première d'ailleurs, en concentrant le solvant sous vide léger, on l'obtient tout à fait pur, en cristaux violet-noir, très solubles dans les solvants usuels. F. instantanée: 224° avec décomposition.

Analyse:

Calculé pour $C_{11}H_8O_2S_2$: C 64,87; H 2,72; S 21,60. Trouvé: C 64,83; H 3,0; S 21,66.

Thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo $C_{11}H_8O_2S$ (IV a).

On chauffe pendant une heure à 150° 0,37 g d' α -coumaranone et 0,5 g de thionaphtènequinone dans 1,2 cm³ d'anhydride acétique. Après refroidissement, le corps réci lte. On en recueille 0,4 , soit un rendement de 51 0/0.

Après plusieurs recristallisations dans le xylène, on l'obtient fondant instantanément à 236°. Cristaux jaune-orangé.

Thionaphtène-2-coumarone-3'-indigo $C_{11}H_7O_2S$ (II a).

On chauffe pendant 1/2 heure à 150° 0,1 g. de thionaphtènequinone [*p*-diméthylaminoanile]-2 et 0,05 g d' α -coumaranone dans 1 cm³ d'anhydride acétique.

Après refroidissement le produit précipite. On en recueille 0,08 g soit un rendement de 80 0/0.

Cette indirubine mixte se présente en cristaux rouge brique (solutions rouges) fondant instantanément au bloc d'or à 258° (Fries et Bartholomäus indiquent 242°).

Thionaphtène-2-coumarone-2'-indigo $C_{11}H_7O_2S$ (I a).

On chauffe pendant 1/2 heure à 150° 0,1 g de thionaphtènequinone [*p*-diméthylaminoanile]-2 et 0,05 g de β -coumaranone dans 1 cm³ d'anhydride acétique. Après refroidissement, il précipite 0,058 g de l'indigolde mixte, soit un rendement de 58 0/0.

Après recristallisation dans le toluène, ce corps fond instantanément au bloc d'or à 309° (Fries et Bartholomäus (7) indiquent 292°, mais signalent que le produit commence à s'affaïsser dès 272°). Cristaux rouge clair (solutions jaune orangé).

Dibenzo-3.4.7.8-monothianaphtryrone $C_{11}H_7O_2S$ (XIV).

Première préparation. — On porte un court instant à l'ébullition 0,1 g de thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo dans 1 cm³ de potasse alcoolique à 10 0/0. Après refroidissement, on ajoute 5 cm³ d'alcool et 2 cm³ d'acide acétique, puis on verse dans un excès d'eau distillée. Le corps jaune isomère du produit initial précipite lentement. Rendement quantitatif.

Deuxième préparation. — On chauffe à l'ébullition pendant 10 minutes 0,1 g de thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo dans 2 cm³ de formamide. Après refroidissement on obtient l'isomère jaune pur d'emblée avec un rendement de 65 0/0. F. instantanée : 309°.

(1) F. ARNDT, cité par B. EISTERT, *Mésomérisation et Tautomérisation*, p. 188. — (2) J. van ALPHEN-Ber., 1939, 72, 525; *Bec. Trav. Chim. Pays Bas*, 1940, 59, 289; 1941, 50, 138. — (3) R. PUMMERER et E. STIEGLITZ, *Ber.*, 1942, 75, 1072. — (4) P. CHOVIN, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1944, 11, 82. — (5) H. OHLE et G. A. MELKONIAN, *Ber.*, 1941, 74, 398. — (6) Ch. MARS, CHALK, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1942, 9, 826. — (7) Ch. DUFRAISSE et P. CHOVIN, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1934, 1, 793. — (8) K. FRIES et E. BARTHOLOMAUS, *Ann.*, 1914, 405, 373.

Service des Recherches Scientifiques
du Laboratoire Municipal de Paris.

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 NOVEMBRE 1943.

Sont nommés Membres de la Société :

M^{lle} CHAUVBLIER, MM. GINDRAUX, ROLLAND, MARTIN, DELEUZE, AUBEL.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Paul FABIANI, Pharmacien, Interne des hôpitaux, 8, place de Verdun, Enghien-les-Bains (S.-et-O.), présenté par MM. FABRE et CHÉRAMY.

LABORATOIRE DE CHIMIE GÉNÉRALE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5^e), présenté par MM. PASCAL et BRUSSET.

MM. CASSONNET, FENEANT, FULCHIRON, HOUBLAIN, PINGET, Ingénieurs chimistes à la Société Rhône-Poulenc, Usine de Vitry; M^{lle} VIENNET, THIERRY, GUILLARD; MM. ROLAND, Daniel JOLY, Ingénieurs chimistes à la Société Rhodiactes, Usine de Saint-Fons; MM. ANTOINE, CREPON, PUSTERLA, BLYDOW, Paul JOLY, LANOISELÉE, LOMBARD, MOUREY, SALE, STICHLIK, TRILLAT, LAROCHE, M^{lle} VILLA et M^{me} WATTEAU, Ingénieurs chimistes à la Société Rhodiacta, 45, rue du Tunnel, Lyon (Rhône), présentés par MM. GRILLET et Bo.

M. Georges BOUCHET, ingénieur E. P. C. I. et E. S. E., 70, rue Ernest-Renan, Bellevue (S.-et-O.); M^{lle} Célia MARTINEZ, Ingénieur Chimiste I. C. P., 40, rue Boulard, Paris (14^e), présentés par MM. H. GEORGE et F. TROMBE.

M. Jean DE POSTIS DU HOULBEC, Licencié ès Sciences, 371, rue de Vaugirard, Paris (15^e), présenté par MM. HACKSPILL et G. CHAMPETIER.

M. Roger CAILLAT, Ingénieur I. C. P., Licencié ès Sciences, 72 bis, rue Bonaparte, Paris (6^e), présenté par MM. HACKSPILL et ROHMER.

Les plis cachetés ont été déposés : le 23 novembre par M. LOURY (882), le 23 novembre par les ÉTABLISSEMENTS CHIRIS (883).

Sur le méthyl-2 chlorométhyl-5 benzaldéhyde;
par M. Raymond QUELET.

Dans un mémoire intitulé « Sur l'hydroxy-2 chlorométhyl-5 benzaldéhyde et le méthoxy-2 chlorométhyl-5 benzaldéhyde », MM. B. REICHERT et W. HOSS (*Arch. de Pharm.*, 1942, 280, 157) décrivent la préparation du méthoxy-2 chlorométhyl-5 benzaldéhyde par chlorométhylation de l'aldéhyde méthoxy-2 benzolique et sa transformation en diméthylal-2.4 anisol.

Nous signalons à ce sujet que nous avons effectué ces préparations dès 1938, ainsi qu'en témoigne la note ci-dessous ayant fait l'objet d'un pli cacheté déposé à la Société Chimique le 11 juillet 1938.

Chlorométhylation des éthers-oxydes de l'aldéhyde salicylique;
par Raymond QUELET (*).
(7 juillet 1938.)

Nous avons montré, au cours des années précédentes, que les éthers-oxydes phénoliques se laissent facilement chlorométyler sous l'action combinée du formol et de l'acide chlorhydrique (1). La réaction s'applique également à un certain nombre de dérivés de l'anisol : para-bromoanisol, nitroanisols, aldéhyde anisique (2).

Pour compléter cette étude, nous indiquerons ici les résultats obtenus avec les éthers-oxydes méthylrique et éthylique de l'aldéhyde salicylique.

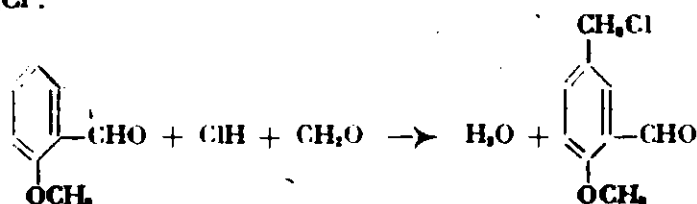
En saturant rapidement par un courant de gaz chlorhydrique un mélange agité d'éther méthylrique de l'aldéhyde salicylique, de formol et d'acide chlorhydrique

(*) Pli cacheté n° 757 déposé le 11 juillet 1938, ouvert à la Séance du 26 nov. 1943.

(1) R. QUELET, C. R., 1934, 198, 102. — R. QUELET et J. ALLARD, *Bull. Soc. chim.*, 1936, 2, 1794; C. R., 1937, 204, 130.

(2) R. QUELET, *Bull. Soc. chim.*, 1934, 1, 539. — R. QUELET et J. ALLARD, C. R., 1937, 205, 238.

ordinaire, on obtient avec un excellent rendement le méthylal-3 méthoxy-4 α -chlorotoluène : C_8H_7OCl :



Celui-ci, purifié par cristallisation dans le tétrachlorure de carbone, se présente sous forme de fines aiguilles fondant à 82° .

Traité par l'hexaméthylène tétramine en solution hydro-alcoolique ou par le nitrate de cuivre en solution hydroacétique, il fournit le diméthylal-2.4 anisol déjà préparé par ANGLADE (3) à partir du dichlorométhyl-2.4 anisol.

L'éther méthylque de l'aldéhyde salicylique fournit de même, dans de très bonnes conditions, le méthylal-3 éthoxy-4 α -chlorotoluène : $C_{11}H_{11}OCl$, tablettes (éther) F. $55^\circ,5$, lequel, par traitement au nitrate de cuivre en milieu hydroacétique, conduit au diméthylal-2.4 éthoxy-1 benzène : $C_{11}H_{11}O$, aiguilles F. 118° .

Sur les acides gras supérieurs α,α -disubstitués,
par MM. BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

Les auteurs décrivent les méthodes de préparation et les propriétés de toute une série d'acides gras α,α -disubstitués de poids moléculaire élevé.

Nouveaux exemples de réactions sensibles à l'empêchement dit « stérique ».
par MM. BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

Au cours de leurs recherches sur la synthèse de substances du groupe de la quinoléine par la méthode de Pfitzinger, les auteurs ont pu observer des anomalies intéressantes sur la condensation des substances $R-CH_2-CO-R'$ avec l'isatine, et qui ne peuvent être expliquées que par l'empêchement dit « stérique ». Une discussion est amorcée sur l'influence respective des facteurs « polaire » et « stérique ».

Sur les hydrures de l'acide abiétique,
par M. René LOMBARD.

On sait, depuis les travaux de Lévy (1907 à 1909) que l'acide abiétique (1) possède deux doubles liaisons; un grand nombre de dihydrures et de tétrahydrures ont été décrits, mais aucun ne paraît bien défini; j'ai étudié l'hydrogénation de l'acide abiétique avec les catalyseurs suivants : platine d'Adams, palladium déposé sur charbon, nickel Raney, en présence de solvants variés, à la pression ordinaire, et sous des pressions élevées; j'ai également opéré sur l'acide fondu.

J'ai obtenu un acide tétrahydroabiétique bien défini (F. 151° , $[\alpha]_D = +17^\circ$), caractérisé par un ester méthylque cristallisé (F. 95°).

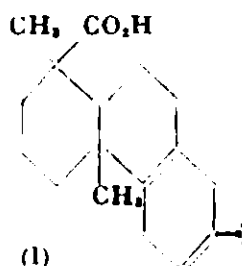
Des échantillons ayant fixé 2 H j'ai pu retirer deux acides dihydroabiétiques bien définis :

1° Un acide α -dihydroabiétique (F. 166° , $[\alpha]_D = -28^\circ$);

2° Un acide β -dihydroabiétique (F. 177° , $[\alpha]_D = +124^\circ$).

J'ai montré, en appliquant la méthode de Darms, que les acides dihydroabiétiques préparés sans précautions spéciales sont des mélanges des acides α et β . J'ai constaté que l'acide α s'isomérise en acide β sous l'action des acides dilués, et j'ai étudié cette transformation. Les acides concentrés transforment les acides α et β dihydroabiétiques en la même lactone, avec un rendement excellent pour l'acide β , beaucoup plus faible pour l'acide α ; dans ce dernier cas, il y a passage préalable par la forme β .

L'existence de deux acides dihydroabiétiques est expliquée par la formule (I) proposée pour l'acide abiétique.



*Sur les γ -glycols acétyléniques (I);
Préparation d'acyloines éthylniques.*

par Noël LOZAC'H.

Dans ce mémoire est étudiée une nouvelle méthode d'hydratation de la triple liaison des γ glycols acétyléniques. On a ainsi préparé et décrit trois acétates d'acyloines éthylniques.

La structure de ces composés a été établie par voie physique à l'aide du spectre Raman, et par voie chimique de plusieurs façons, en particulier par ozonolyse et par schéfon oxydante à l'aide du tétracétate de plomb.

M^{lle} O. MARIB, en son nom et ceux de MM. G. DUPONT et R. DULOU, fait un exposé sur le dosage du camphène dans les mélanges avec le pinène.

SÉANCE DU VENDREDI 10 DÉCEMBRE 1943.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la Séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. FABIANI, CASSONNET, FENEANT, FULCHIRON, HOUBLAIN, PINOET, ROLAND, Daniel JOLY, ANTOINE, CREPON, PUSTERLA, BLYDOW, Paul JOLY, LANOISELÉE, LOMBARD, MOUREY, SALE, STICHLIR, TRILLAT, LAROCHE, M^{me} WATTEAU, M^{lle} VIENNET, THIERRY, GUILLARD et VOLLA, M. BOUCHET, M^{lle} MARTINEZ, MM. DE POSTIS DU HOULBEC, CAILLAT, Le Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Paris.

. Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Marcel DEMENY, Essayeur de commerce, 11, rue Louis-Cogniet, Paris (17^e), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. Marcel PESSON, Ingénieur I. C. L., Licencié ès sciences, 5, rue Armand-Carrcl, Paris (19^e), présenté par MM. POLONOVSKI et VIEILLEFOSSE.

MM. Yves LONGI, Ingénieur-Chimiste, Docteur de l'Université de Strasbourg, 4, rue de l'Abbé-de-l'Épée, Paris (5^e); André BANCAL, Ingénieur I. C. S., Licencié ès sciences, 12, rue Cuvier, Paris (5^e), présentés par MM. HACKSPILL et CHRÉTIEU.

M. Jean LEMESLE, Chargé de cours à la Faculté libre des Sciences d'Angers, 10, rue Daillère, Angers (M.-et-L.), présenté par MM. BLANCHARD et PAUL.

M. HELLEU, Assistant à l'Institut du Cancer, 16 bis, avenue des Écoles, Villejuif (Seine); présenté par MM. TIFFENEAU et TRUHAUT.

M. André BUSNEL, Ingénieur E. P. C. I., Chef du Laboratoire de la Parfumerie Vibert frères, 7, rue d'Amboise, Paris (2^e), présenté par MM. SAMUEL et G. CHAMPETIER.

M. André PERCINET, Docteur ès sciences, Docteur en pharmacie, 1, rue de Maistre, Chambéry (Savoie), présenté par MM. CHAMBON et FROMAGBOT.

Le pli cacheté n° 884 a été déposé le 1^{er} décembre 1943 par M. R. PAUL.

La Société a reçu la thèse de doctorat en pharmacie de :

M. Jean SIÈX, *Contribution à l'étude des imines (N-p-benzène sulfamide) aldimines cycliques*, Marseille, 1943.

Sur la bis-phénylthynyl cétone;
par M^{lle} Janine CHAUVELIER.

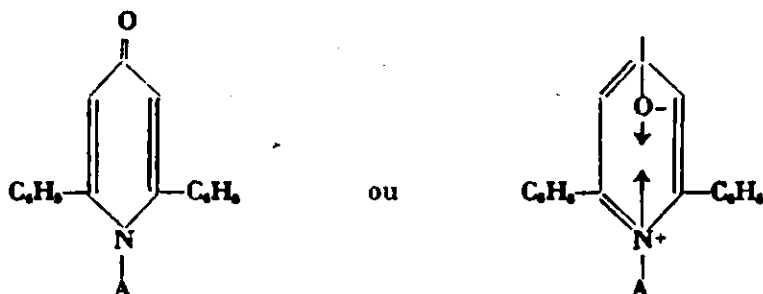
La cétone $C_6H_5-C \equiv C-CO-C \equiv C-C_6H_5$ a été décrite pour la première fois par LIANG qui n'en signale aucune réaction, et n'a pas été étudiée depuis à ma connaissance.

J'ai constaté :

- 1° Que cette cétone donne une semicarbazone normale;
- 2° Qu'elle se condense normalement avec les organomagnésiens;
- 3° Qu'elle réagit dès la température ordinaire sur les dérivés aminés $A-NH_2$ ($A = H, R$ ou Ar) en donnant une imine $C_6H_5-C \equiv C-C(=N-A)-C \equiv C-C_6H_5$, dont la

formule monomère semble justifiée par la coloration du produit;

- 4° Que chauffée à 150° en milieu hydro-alcoolique ces imines s'hydratent et conduisent aux pyridones :



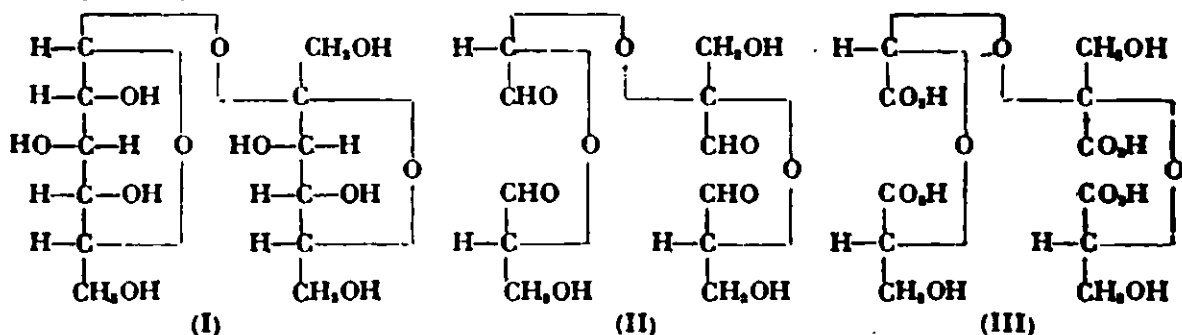
que l'on peut obtenir directement par chauffage de $A-NH_2$ avec la cétone en milieu anhydre vers 150° .

Ces résultats confirment ceux de l'étude de la dipropynyl cétone, toutefois ici, la tendance à la formation d'imines stables l'emporte sur la tendance à la cyclisation.

Oxydation periodique du saccharose;
par Paul FLEURY et Jean COURTOIS.

Une molécule de saccharose I est oxydée par trois molécules d'acide periodique, les fonctions glycol- α libres sont attaquées et il se forme une molécule d'acide formique et une d'un tétraldéhyde II.

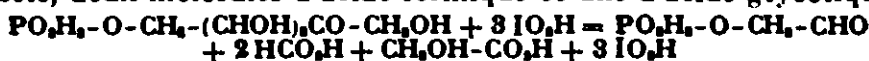
Ce dernier est oxydé par le brome en tétracide III qui a été isolé et identifié. L'hydrolyse de III rompt ses ponts oxydiques et donne naissance à deux molécules d'acide glycerique, une d'acide glyoxylique et une d'acide hydroxypyruvique, ce dernier est décarboxylé en aldéhyde glycolique. Ces divers corps ont été séparés et identifiés.



Oxydation periodique du fructose-6-phosphate;
par Jean COURTOIS et Marcel RAMET.

Le fructose-6-phosphate (ester de NEUBERG) a été préparé par hydrolyse ménagée du fructose-1,6-diphosphate et purifié à l'état de sel de strychnine.

Cet ester du fructofuranose est oxydé comme si le fructose était sous forme linéaire; il se forme l'ester phosphorique de l'aldéhyde glycolique (diosephosphate), identifié par ses caractères analytiques et son oxydation en acide phosphoglycolique qui a été isolé, deux molécules d'acide formique et une d'acide glycolique :



*Recherches sur l'oxydation par l'air des sels de fer bivalent;
par André CHRÉTIEN et Raymond ROEMER.*

Le problème de l'oxydation des sels ferreux par l'air, en solution acide, a pu être résolu par les auteurs grâce à une catalyse homogène. Ils utilisent à cet effet une solution d'acide acétique, tamponnée par un acétate.

L'influence de la concentration de l'acide acétique, de l'acétate, du sel ferreux, de la chaleur, du débit et de la durée de passage de l'air sur le taux d'oxydation du sel ferreux a été déterminée d'une façon systématique.

Le lactate et l'acétate de manganèse, l'acétate de vanadyle et le nitrite de sodium peuvent également servir de catalyseurs d'oxydation, mais le rendement est inférieur à celui obtenu avec une solution acétique d'acétate.

L'étude porte sur l'oxydation du chlorure, du sulfate, de l'acétate, du bicarbonate ferreux et du pyrophosphate de sodium.

Le travail détaillé sera publié aux *Annales de Chimie*.

*Action du propanal sur l'éthylate de sodium.
Édification d'un squelette pyranique;
par J. DUCASSE.*

Le phénomène de l'aldolisation en milieu alcalin s'arrête difficilement à l'aldol désiré. Il se forme également des composés huileux, plus ou moins condensés, appelés « résines » et qui diminuent le rendement cherché (GRIGNARD, B. 1910, 4-7, 638). J'ai pu, dans le cas du propanal, traiter indifféremment par quelques alcoo-
lates de sodium, indiquer les réactions qui se produisent et montrer que les « résines » sont vraisemblablement des mélanges d'isomères où domine un diène diol de formule globale $C_{10}H_{18}O$, qui, par déshydratation, donne un dihydropyrane substitué.

Le butanal paraît se comporter comme le propanal.

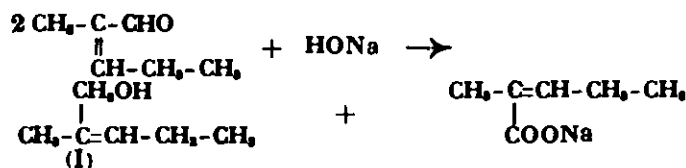
Action du propanal sur l'éthylate de sodium.

Les réactions qui se produisent sont les suivantes :

1° Aldolisation et crotonisation intéressant deux molécules :

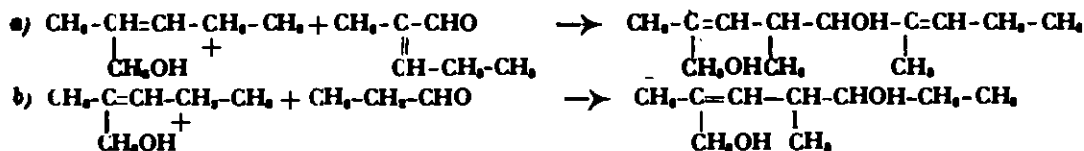


2° Réaction de Cannizzaro relative à l'aldéhyde acrylique ainsi formé :



3° Condensation du type aldolique.

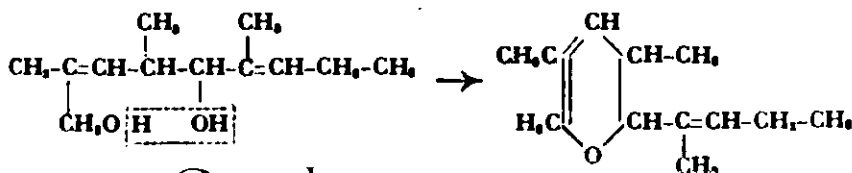
L'alcool α -éthylénique (I) se condense par l'intermédiaire d'un de ses carbones méthyléniques actifs soit sur l'aldéhyde α -méthyl, β -éthyl acrylique, soit en moindre quantité sur le propanal initial d'après les deux schémas :



La réaction (b) est très faible par rapport à la réaction (a).

4° Synthèse d'un dihydropyrane substitué.

Nous avons déshydraté le diène diol précédemment isolé, soit le diméthyl-4.6-méthylol-2-nonadiène-2.7-ol-5 suivant le schéma :



Le processus des réactions indiquées est conforme aux connaissances classiques sur l'aldolisation, la crotonisation et la réaction de CANNILARO.

J'y ai ajouté une idée nouvelle : celle de synthèse du type aldolique étendue à la condensation d'un aldéhyde éthylénique ou non et d'un alcool éthylénique.

SÉANCE DU VENDREDI 14 JANVIER 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. DEMENY, PESSON, LONGI, LEMESLE, HELLEU, BUSNEL et TERCINNET.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. André MANOËT, Assistant à la Faculté de Pharmacie, 120, rue d'Assas, Paris (6°), présenté par MM. DELABY et PICON.

M. Jacques BEGHIN, Ingénieur-Chimiste I. C. P., 292, rue Saint-Martin, Paris (5°); M. Jean PETIT, Ingénieur-Chimiste I. C. P., Ingénieur au Laboratoire de Recherches sur les Peintures et Vernis, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5°); M. Louis BOLLINON, Ingénieur-Chimiste I. C. P., 18, rue Saint-Sulpice, Paris (6°), présentés par MM. DELABY ET CHAMPETIER.

M. Maurice TAILLADE, Ingénieur E. C. P. I., Assistant à l'École des Mines, 29, rue Brézin, Paris (14°), présenté par MM. GUÉRIN et CHAMPETIER.

M. Roland GAUGUIN, Ingénieur-Chimiste E. P. C. I., 207, rue de Crimée, Paris (19°), présenté par M^{me} BRUZEAU et M. CHARLOT.

M. Paul RICOL, Licencié ès sciences, 18, rue Juliette-Récamier, Lyon (1°), présenté par MM. PARIS et COLONGE.

STANDARD FRANÇAISE DES PÉTROLES, 82, avenue des Champs-Élysées, Paris (8°), présentée par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. Christian PINAZZI, Ingénieur E. P. C. I., Licencié ès sciences, Sous-Chef de Travaux à l'École de Physique et de Chimie, 47, quai de Javel, Paris (15°), présenté par MM. DELAPINE et DUFRASSE.

M. P. BOUNIOL, Pharmacien, 6, rue de la République, à Saint-Genest-Lerpt (Loire), présenté par MM. CATTELAÏN et RAOUL.

M. BRANCOURT, Docteur en pharmacie, Chef de service aux Usines chimiques des Laboratoires français, M. LIBREZ, ancien Interne des Hôpitaux, Chef de service aux Usines chimiques des Laboratoires français; M. CHAUSSE, Ingénieur-Chimiste, Chef de service aux Usines chimiques des Laboratoires français, 102, route de Noisy, à Romainville (Seine), présentés par MM. PENAU et VELLUZ.

LABORATOIRE DES ESSAIS DE LA PHARMACIE CENTRALE DES HOPITAUX ET HOSPICES CIVILS DE PARIS, 47, quai de la Tournelle, Paris (5°), présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

M. Jean KRAFT, Ingénieur-Chimiste I. C. S., Docteur de l'Université de Strasbourg, Grande-Rue, à Moutiers (Savoie), présenté par MM. PASCAL et CHRÉTIEN.

Le pli cacheté n° 885 a été déposé par les Établissements TOMBANEL, le 21 décembre 1943.

Le COMITÉ D'ORGANISATION DES INDUSTRIES ET DES COMMERCE DU CAOUTCHOUC ET DE L'AMIANTE vient de créer, à titre d'essai, un prix annuel de l'Industrie du Caoutchouc d'une valeur de 50.000 francs, en vue d'encourager les travaux individuels effectués sur le Caoutchouc et ses produits de remplacement et leurs applications industrielles.

Ce prix sera décerné pour la première fois au mois de mars 1945. Demander le règlement au Comité GÉNÉRAL D'ORGANISATION DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE DU CAOUTCHOUC, 9, avenue Hoche, Paris (8°).

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

Les Éléments de la chimie, par M. G. CHAMPETIER, Maître de Recherches, Chef de travaux à la Faculté des Sciences de Paris, Albin-Michel, éditeur, Paris, 1943.

Le Secrétaire général s'exprime en ces termes :

Avec un vif regret nous venons d'apprendre le décès du Professeur Paul DUTOIT, de l'Université de Lausanne.

Né dans cette ville le 8 septembre 1873, il fut à Genève l'élève de Philippe GUYE. Reçu Docteur ès sciences dès 1893, il fut nommé Assistant et Privat Docteur en 1897 au célèbre laboratoire où il fit sa thèse. En 1900, il revient à Lausanne qu'il ne devait plus quitter, occupant la chaire de Chimie physique à l'Université et assurant la Direction du laboratoire de Chimie physique et d'Électrochimie.

Ses travaux ont porté principalement sur la viscosité, la tension superficielle, la conductivité, les chaleurs de dissociation, etc... et furent publiés soit au *Journal de Chimie physique*, soit dans notre propre *Bulletin* qui eut l'honneur et la satisfaction de le compter parmi ses rédacteurs les plus assidus pendant de longues années.

Rappelons d'ailleurs qu'à deux reprises, il vint nous entretenir de ses recherches et des

travaux de son laboratoire. Une première conférence fut faite devant notre Société en 1910 sur la volumétrie physico-chimique, exposé des méthodes rapides d'analyse qu'il mit au point avec ses élèves DUBOIX, MOJOIU, VON WEISSE. Il nous revint en 1928 et traita d'un aspect du problème de la valence en Chimie minérale, où il montra savamment l'avantage qu'il y a le plus souvent à préciser les valences polaires des constituants d'une molécule minérale.

Nous n'aurions garde d'oublier le rôle important qu'il joua dans l'élaboration des Tables annuelles de Constantes et données numériques de Chimie.

Au demeurant, homme foncièrement droit, aimable, accueillant; un certain nombre parmi nous n'ont pu oublier la sympathie qu'il leur témoigna lors de la 12^e Conférence internationale de Lucerne, en août 1936, et ils pensent en ce jour que la France a perdu un grand ami.

Que sa famille éprouvée, ses disciples ainsi que nos collègues suisses veuillent bien agréer les condoléances attristées de notre Groupement.

Sur l'essence de lavandin, par M. IGOLEN.

A propos de la revendication d'antériorité de Y. R. NAVES, concernant l'étude des constituants de l'essence de lavandin (1), nous faisons remarquer que cette revendication s'appuie sur les seules lignes suivantes, que nous empruntons au texte de l'auteur: « La présence de proportions tant soit peu notables de camphre, de bornéol, de camphène, caractérise les essences de lavandin vis-à-vis de celles de lavande (2). »

Dans une communication plus récente (3), Y. R. NAVES étudie le pouvoir rotatoire, dans des solvants différents, du camphre isolé de l'essence de lavandin.

Le fait qu'aucune donnée expérimentale n'a été apportée à l'appui de ces affirmations, nous donne le droit de ne pas les considérer comme une antériorité valable.

La présence de camphre avait été signalée par J. RIBERT (4). Notons en passant que ni SPIRAS (5) ni nous-mêmes, n'avons trouvé de camphène dans l'essence de lavandin.

(1) *Bull. bimens. Soc. Chim.*, nov. 1943, 13, 3. — (2) NAVES et ANULA, *Ann. Chim. anal.* 1941, 23, 203. — (3) NAVES, *Felle und Seifen*, 1942, 43, 187. — (4) J. RIBERT, *Ann. Fals. Fraudes*, juin 1937, 343, 284. — (5) SPIRAS, *Parfumerie*, 1943, 1, 235.

M. le chanoine L. PALFRAY présente le travail suivant: *Sur un procédé de dosage de petites quantités d'alcools tertiaires par formylation volumétrique à froid*, par M. Sébastien SABETAY.

Si l'on fait exception de la méthode de ZEREWITINOFF (*Z. analyt. Chemie*, 1926, 33, 321). d'un emploi peu commode, il n'existe à l'heure actuelle aucune méthode permettant de doser sur de petites quantités, les alcools tertiaires. L'amiduration proposée récemment par L. PALFRAY, S. SABETAY et M^{lle} M. GARRY (*Bull. Soc. Chim. France*, 1943, 10, 131), serait d'un réel secours, mais son application n'a pas encore été généralisée. Pour le dosage de quantités un peu plus importantes d'alcools tertiaires (de l'ordre de quelques cm³), on possède l'excellente méthode de L. S. GILCHITCH (*Bull.*, 1923, 33, 1284), par formylation gravimétrique, méthode qui a rendu et rendra encore d'éminents services à l'industrie des parfums, la méthode moins exacte de V. BOULEZ (*Bull.*, 1924, 35, 419) et le procédé de A. T. FIORE (Givaudanian, déc. 1937, p. 5), qui utilise le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique et la diméthylaniline.

Notre nouveau procédé part de l'observation initiale de GLITCHITCH que l'anhydride acétoformique formyle à peu près quantitativement tous les alcools: primaires, secondaires et tertiaires. La faible prise d'essai et la petite quantité de réactif employé, dont l'excédent est titré en retour, permet un dosage en série, susceptible d'être appliqué également à l'échelle semimicro- et microanalytique.

On procède de la façon suivante: 0,1 à 0,5 g (au maximum) d'alcool (primaire, secondaire ou tertiaire) sont pesés dans de petits flacons de 2 à 2,5 cm³ de capacité, à bouchon émeri légèrement graissé et dont on vérifie l'étanchéité, puis additionnés de 1 cm³ de mélange formylant (anhydride acétoformique), qu'on colore légèrement en rose afin de faciliter le pipetage. On se sert de pipettes à un trait, telles que R. DELABY et S. SABETAY (*Bull.*, 1935, 3, 1716) recommandent pour l'acétylation pyridinée. Pour plus de sécurité, on pèse le liquide formylant, car il peut y avoir, entre plusieurs pipettées, quelques mg de différence, dont on tiendra compte; étant donné la concentration du réactif, ces quelques mg peuvent affecter le résultat de quelques pour cent. En même temps on fait une série de témoins (2 ou 3); on abandonne à la température ordinaire, sans avoir refroidi à la glace préalablement, pendant trois jours. Après avoir repesé pour s'assurer de l'étanchéité, on introduit les flacons dans un becher de 250 cm³, contenant 50 cm³ d'eau pyridinée à 4 0/0 et après avoir rincé à plusieurs reprises, on titre avec HOK alcoolique N/2 (burette à écoulement lent préalablement dégraissée par lavage au phosphate trisodique chaud). La différence entre le témoin et l'essai correspond à l'acidité fixée sous forme d'ester formique, d'où l'on déduit le taux en alcool.

Nos essais ont été effectués avec une précision de 95 0/0 et au delà, sur des alcools: tertiaires (linalol, di- et tétrahydrolinalol, terpinéol phényldiméthylcarbinol); secondaires (bornéol, menthol); primaires (alcool phényléthylique, citronello), oxyaldéhydes à OH tertiaire (hydroxycitronellal), oxyacides à OH tertiaire (acide hydroxycitronellique). Ils ont été également appliqués au dosage des alcools libres (linalol) dans les essences de bergamote (23 0/0), lavande (43 0/0), mais dans ces cas, de même que pour les oxyacides, on doit tenir compte de l'acidité initiale.

Au moyen de ce nouveau procédé, on pourra doser, dans quelques décigrammes de liquide, et ceci de façon sélective, les alcools primaires, secondaires et tertiaires. Les primaires seront dosés par tritylation (S. SABETAY, *C. R.*, 1936, 303, 1164); les primaires et secondaires par acétylation pyridinée (R. DELABY et S. SABETAY, *loc. cit.*), et la somme: pri-

maires, secondaires et tertiaires, par formylation volumétrique. Au moyen de trois équations et de trois inconnues, on pourra déduire les pourcentages respectifs. Dans quelques cas particuliers, on pourra appliquer la formylation volumétrique au dosage de l'hydrogène actif, particulièrement dans le cas des polyalcools, contenant des hydroxyles tertiaires.

Comme dans la méthode de GLITCH, plusieurs autres classes de corps se forment également : les amines primaires (essais sur l'anthranilate de méthyle) s'estérifient quantitativement. Les phénols (p. ex. isoeugénol) réagissent également, de même que les aldéhydes (*) : citral (80 0/0), aldéhyde anisique (25 0/0) et aussi certaines cétones (*), -isooone (86 0/0), méthylionone (19 0/0). Dans le cas des aldéhydes et des cétones nous croyons qu'il pourrait s'agir aussi bien d'un ester d'énol que d'un diester acétalique d'aldéhyde. Pour les ionones, nous confirmons les résultats de A. MULLER - *Dtsch. Parfümerie-Ztg.*, 1941, 27, 190, qui avait trouvé que ces corps, traités d'après GLITCH, se forment.

(*) Le pourcentage en aldéhydes et cétones a été calculé en supposant qu'un seul reste formyle se fixe sur la molécule (formiates d'énols).

Sur quelques dérivés du cyclopentadiène;

par MM. S. DAVID, G. DUPONT et Ch. PAQUOT.

L'hydrogénation du cyclopentadiène par le nickel Raney, dont les auteurs ont repris l'étude, se fait en deux étapes avec formation intermédiaire de cyclopentène. De même l'hydrogénation du dimère du cyclopentadiène donne d'abord le dérivé dihydrogéné, puis le dérivé saturé.

Le chlorure de Δ , cyclopentényle obtenu par fixation de ClH sur le cyclopentadiène, est un excellent produit de départ pour la synthèse. Il nous a servi à préparer des corps nouveaux, ou peu connus : Δ , cyclopenténol, oxyde de Δ , cyclopentényle, nitrile Δ , cyclopenténique, acide Δ , cyclopentène carboxylique.

Sur les sels dils d'uranyle;

par Pierre JOLIBOIS.

M. GUICHARD a émis en 1924 l'hypothèse que les sels d'uranyle étaient des sels basiques. En étudiant la conductibilité et le pH de ces sels l'auteur montre dans le cas du sulfate la non existence du sel normal $(\text{SO}_4)_2\text{U}$ en solution; au contraire le sel d'uranyle est très bien déterminé en tant que sel basique.

D'autre part, au moyen des spectres infra-rouges des sels d'uranyle classiques, on aperçoit l'existence de bandes analogues à celles que donnent UO_2 , tandis que les bandes de UO_2 ne sont pas décelables dans ces sels.

Enfin l'électrolyse des sels d'uranyle amène à la cathode en atmosphère pourtant réductrice, un dépôt de $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pur, ce qui est tout à fait conforme aux résultats obtenus antérieurement par l'auteur sur les dépôts électrolytiques; en effet il a été montré que le phénomène général de l'électrolyse concourait à la production le long de la cathode d'un oxyde de même valence que celle possédée par l'élément dans le sel dissous.

Toutes ces raisons militent en faveur de l'hypothèse de GUICHARD et portent à remplacer la notion de sels d'uranyle par celle de sels basiques d'uranium hexavalent.

Sur une préparation de l'oxyde d'azote NO pur;

par A. CHRÉTIEN et Y. LONGI.

L'hydrolyse de divers azotites métalliques obtenus par double décomposition à partir de l'azotite de sodium et du sulfate, nous a fourni une méthode nouvelle de préparation de l'oxyde d'azote NO pur.

Le sel de choix est l'azotite de fer III qui donne à 20° un dégagement régulier d'oxyde NO pouvant être prolongé pendant plusieurs jours.

La réaction revient à l'oxydation-réduction de l'acide azoteux qui est bien connue. Mais l'acide azotique formé dans cette oxydation-réduction intervient pour reformer de l'acide azoteux. Un cycle se répète avec production décroissante d'oxyde NO. Au total le volume d'oxyde d'azote NO observé est toujours 1,5 fois plus grand que celui correspondant à l'hydrolyse de l'azotite de fer III primaire.

Ainsi, 6 mol.g de NO sont libérées, au lieu de 4, par mol.g de sulfate. Et 6 mol.g d'azotite de sodium correspondent seulement à $\frac{2}{3}$ mol.g de sulfate au lieu de 1.

Méthode générale de synthèse des hydrazines symétriquement substituées;

par MM. BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

Les auteurs décrivent une méthode qui permet d'accéder aisément à la classe intéressante des hydrazines de formule générale RNH-NHR' , R et R' étant soit identiques, soit différents.

Contribution à la connaissance de la tautomérie anneau-chaîne;

par MM. BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

Les auteurs étudient par la méthode spectroscopique quelques nouveaux exemples de tautomérie anneau-chaîne. Une théorie est proposée pour interpréter les résultats obtenus.

SÉANCE DU VENDREDI 28 JANVIER 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. MANGBOT, BEGHIER, PETIT, BOLLINGER, TAILLADE, GAUGUIN, RICOL, PINAZZI, BOUNIOL, BRANCOURT, LIBREZ, CHAUSSÉE, KRAFT, STANDARD FRANÇAISE DES PÉTROLES, LABORATOIRE DES ESSAIS DE LA PHARMACIE CENTRALE DES HOPITAUX ET HOSPICES CIVILS DE PARIS.

Est présenté pour être nommé Membre de la Société :

LABORATOIRE DES CORPS GRAS DE BELLEVUE, 1, place Aristide-Briand, Bellevue (S.-et-O.), présenté par MM. ANDRÉ et LAURENT.

Le pli cacheté n° 607 déposé le 10 février 1933 par M. FLEURET a été réenregistré le 15 janvier 1944 sous le n° 886.

Le pli cacheté n° 629 déposé le 14 novembre 1933 par la Société PROGIL a été réenregistré le 28 janvier 1944 sous le n° 887.

Structure des solutions de savons par D. DERVICHIAN ET F. LACHAMPT.

On cherche à donner une explication d'ensemble cohérente du comportement et des principales propriétés des savons à l'état de solution, depuis les grandes dilutions jusqu'aux phases concentrées optiquement anisotropes. Elle est basée sur un ensemble de faits accumulés depuis une trentaine d'années (MC BAIN, LOTTERMOSER, HARTLEY, EKWALL, etc.), complété par des déterminations récentes de STAUFF au moyen de la diffraction des rayons X. On a fait également appel aux connaissances sur la structure moléculaire et cristalline des corps gras, sur les états mésomorphes (cristaux liquides) et sur les changements d'états dans les couches monomoléculaires.

Définition des différentes phases correspondant à divers domaines de concentration. Mécanisme du passage de la dispersion moléculaire à la solution micellaire isotrope. Dimension et forme de la micelle. Structure des phases concentrées : arrangement réciproque des micelles et de l'eau, explication de l'anisotropie. Signification et importance fondamentale de la température de clarification des savons (point de KRAFFT). Mécanisme de la gélification et de la coagulation.

Relations entre l'oxydabilité et la structure en milieu acide, par M. PETIT.

Nous avons eu pour but d'établir les relations existant entre la vitesse d'oxydation et la structure, en milieu acide minéral fort, d'acides, cétones et alcools tertiaires ne contenant que des chaînes normales et saturées en série grasse, phénylées en série aromatique, ces

corps pouvant être considérés comme des dérivés plus ou moins substitués de l'acide carbonique doivent, avec de tels substituants, résister au maximum à l'oxydation. Celle-ci s'effectue par un mélange phospho-chromique en présence d'anhydride acétique comme solvant. Les résultats sont traduits par des courbes obtenues en portant en abscisse le temps et en ordonnée le nombre d'atomes d'oxygène fixé.

Les corps étudiés sont :

1° Les acides gras normaux jusqu'en C¹⁶ et les acides benzoliques phényl- et diphenyl acétiques ;

2° Les cétones méthylées grasses (jusqu'à la méthyl nonyl cétone), et en série aromatique la méthyl benzyl cétone, l'acétophénone et la benzophénone ;

3° Les alcools tertiaires diméthylés et diphenylés (des termes en méthyl jusqu'aux termes en butyl) et les diméthyl-phényl et -benzyl carbinols.

Les résultats généraux obtenus peuvent se résumer ainsi :

L'oxydabilité croît :

1° (Sauf pour les alcools tertiaires diphenylés) avec la longueur de la chaîne. Il est possible, par exemple, d'isoler l'oxydation d'un acide en Cⁿ⁺¹ en laissant inattaqué l'acide en Cⁿ (de même pour les cétones grasses) ;

2° Avec le nombre de groupements phényl. C'est ainsi que l'acide phényl acétique est oxydé moins vite que l'acide diphenyl acétique, le phényl diméthyl carbinol moins vite que le diphenyl méthyl carbinol ;

3° Avec la position du groupement phényl, c'est ainsi que le groupement benzyle apporte une grande instabilité.

Le fait que les facteurs généraux augmentant la mobilité de l'hydrogène font croître l'oxydabilité mettent en évidence les liens réunissant ces effets. Une grande mobilité correspondant à une grande oxydabilité.

La discussion du mécanisme basée sur les résultats de SIMON et de POLONOWSKI, aussi bien que la détermination du nombre d'atomes d'oxygène fixés par les corps, et la considération théorique du voisinage d'une forte charge électro-négative auprès du carbone du groupement fonctionnel, indiquent que la position de l'hydrogène mobile est en « et non en » ou en „ comme on le voit en biologie, c'est-à-dire en milieu neutre.

L'oxydation est déterminée en vitesse et en position par un effet polaire.

L'oxydation serait soit une « hydroxylation primaire suivie d'une oxydation et d'une dégradation du corps « cétonique ainsi formé, soit la coupure oxydante immédiate d'une double liaison (carbure éthylique pour un alcool tertiaire, énol pour une cétone et un acide, qui serait dans ce dernier cas un éne-diol ou hydrate de cétène).

La vitesse d'hydroxylation ou de formation de la double liaison étant la réaction la plus lente, réglerait la vitesse globale.

Pour les alcools diphenylés, au contraire, l'oxydabilité est extrêmement élevée en valeur absolue, mais elle décroît avec la longueur de la chaîne. Ce résultat s'explique aisément par une déshydratation immédiate, la vitesse d'oxydation étant celle de l'éthylique lui-même et non plus celle de sa formation. L'hydrogène en « (effet polaire) étant éliminé par déshydratation, l'effet stérique paraît seul alors. La vitesse d'oxydation en général est la résultante de ces deux effets antagonistes.

Le fait que les oxydations, déshydratation et parfois dégradation peuvent s'expliquer par une même cause initiale (H en «) suggère que les variations de vitesses doivent obéir de façon identique aux mêmes variations de structure (les corps les plus oxydables étant les plus déshydratables, etc...).

En résumé, la vitesse d'oxydation est la résultante de deux effets antagonistes. L'effet polaire étant dans ces conditions de milieux particulièrement prépondérant.

L'oxydation est déterminée en vitesse et en position par un hydrogène mobile en « par rapport au groupement fonctionnel.

Procédé de détection des vapeurs de trichloréthylène et d'autres dérivés chlorés de l'acétylène et du méthane employés comme solvants, par Léonce BARBÉ, présenté par M. le chanoine PALFRAY.

Nous avons étudié dans deux communications récentes (1), les propriétés de liquescence du camphre et du mélange camphre-naphtalène qui permettent de déceler la présence dans l'air de nombreux solvants volatils, présents dans l'air même en quantités minimales.

Parmi ces solvants, le trichloréthylène est un des plus usités dans de nombreuses industries. Le personnel soumis à son action est exposé aux risques d'intoxication par suite de l'incapacité dans laquelle on se trouve, de déceler des quantités très faibles, mais cependant dangereuses.

Nous avons pensé qu'il était du plus grand intérêt de ne pas attendre plus longtemps le degré d'avancement de nos recherches sur la détection du trichloréthylène, et autres dérivés chlorés par le mélange camphre-naphtalène.

Nous avons étudié un autre procédé de détection, limité au trichloréthylène et autres produits chlorés dérivant de l'acétylène et du méthane (respectivement,

(1) L. BARBÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 506; L. PALFRAY et L. BARBÉ, *Bulletin bimensuel de la Soc. Chim.* Décembre 1943, n° 13, p. 4.

tétrachloréthane, trichloréthylène, perchloréthylène et chlorure de méthylène, chloroforme, tétrachlorure de carbone).

Voici la méthode très *sensible* et très simple que nous préconisons :

On fait passer l'air à examiner (chargé du trichloréthylène ou autres) dans un tube de quartz de 15 à 20 centimètres de long, de 1 centimètre de diamètre, et 1 millimètre d'épaisseur. Ce tube est chauffé aux environs de 800°, soit par le gaz, soit par résistance électrique. L'air est aspiré et, à la sortie du tube, vient barboter dans une fiole de 150 cm³ renfermant 100 cm³ d'une solution de nitrate d'argent à 1 g par litre (1/1.000). Toute trace de trichloréthylène dans l'air se dissocie et il se forme du chlorure d'argent qui s'accuse nettement, depuis le louche jusqu'au précipité.

Nous avons fixé la durée d'épreuve à 5 minutes et en opérant avec un débit d'air constant les quantités contenues dans l'air ne s'ajoutent que dans des limites bien déterminées.

Non seulement on peut déceler qualitativement toute trace dans l'air de trichloréthylène ou autre dérivé chloré, mais on peut également être fixé quantitativement par examen comparatif au néphélémètre.

Nous avons ainsi décelé très nettement en 5 minutes des quantités de 0,5 mg à 0,6 mg (0,000.5 g à 0,000.6 g) par litre d'air.

Or, d'après les recherches de K. B. Lehmann, le seuil de perceptibilité olfactive, sans action toxique durant 30 minutes est de 0,9 mg par litre d'air (0,000.9 g par litre) (T. V., p. 64, *Les solvants industriels*, par René Fabre, Hermann et C^{ie}, Paris, 1942).

Nous pouvons donc affirmer que nous pouvons déceler utilement des quantités de trichloréthylène bien avant la limite de toxicité.

Nous nous permettons de souligner que le caoutchouc ayant une grande affinité pour le trichloréthylène et les solvants similaires, il est nécessaire de limiter son usage au strict minimum.

Avant chaque expérience, il est nécessaire de vérifier l'absence de toute trace de Cl ou de ClH dans l'air.

SEANCE DU VENDREDI 11 FÉVRIER 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Est nommé Membre de la Société : Le LABORATOIRE DES CORPS GRAS DE BELLEVUE.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Félix LACHAMPT, Directeur du Laboratoire de Recherches de la Société « Mon Savon », 16, rue de Cernay, Franconville (Seine-et-Oise), présenté par MM. MEUNIER et DERVICHIAN.

M^{lle} Françoise MAHN, Ingénieur-Chimiste I. C. P., 89, rue La Fayette, Paris (9°), présentée par MM. F. TROMBE et M. FOEX.

Les plis cachetés suivants ont été déposés à la Société : le n° 888 par M. DEMENY, le 1^{er} février, le n° 889, par M. RICOL, le 6 février.

La Société a reçu la thèse de Doctorat ès Sciences physiques de M. Ch. PAQUOT, agrégé, préparateur à l'École Normale supérieure : « *Autoxydation et oxydation par l'oxygène catalysée par les phthalocyanines des carbures éthyléniques et benzéniques*, Paris, 1943.

Dosage des corps organiques au moyen de la spectrographie Raman,
par Ph. TRAYNARD.

Une méthode de dosage basée sur l'intensité d'une raie Raman caractéristique du corps en étude a été mise au point. Son application a été faite à des mélanges synthétiques de pinène et de divers corps, puis au mélange naturel de pinène et de nopinène qui constitue le pinène de Bordeaux.

Une autre série de mesures a été faite sur des mélanges de benzène et de toluène. On conçoit l'intérêt qu'une telle méthode présente pour l'étude des mélanges d'isomères — isomères *cis-trans*, isomères éthyléniques — que seule la spectrographie Raman permet d'analyser facilement.

L'interaction des corps éthyléniques et du caoutchouc,
par Jean LE BRAS et Patrice COMPAGNON.

L'hydrocarbure caoutchouc est un composé éthylénique; comme tel, il doit être capable de réagir avec les corps oléfiniques à double liaison active, notamment ceux qu'on a coutume d'appeler « vinyliques ». De fait, on a trouvé que l'anhydride maléique, le nitrile acrylique, l'acide acrylique, entre autres, pouvaient se combiner à l'hydrocarbure caoutchouc. Cette addition est réalisable dans des conditions opératoires diverses: soit dans la masse même du caoutchouc, soit en solution, soit enfin en émulsion, c'est-à-dire au sein du latex.

Après avoir exposé les arguments prouvant que cette combinaison est effective, on fait un certain nombre de remarques générales sur les propriétés des produits fournis par les diverses modalités de la réaction et on émet quelques hypothèses sur leurs configurations.

Les bases électrochimiques du mécanisme des transformations réversibles des colorants hydroxylés du triphénylméthane,
par P. RUMPF.

La théorie électrochimique des sels complexes de carbénium permet de prévoir l'ordre de grandeur des multiples constantes de dissociation des colorants hydroxylés du triphénylméthane. A partir de ces constantes et des propriétés connues des solvants usuels, on évalue aisément le pourcentage de chaque forme en équilibre, dans des conditions déterminées, pour le *p*-hydroxytriphénylcarbinol et la benzaurine, pour les phthaléines et sulfones-phthaléines, leurs dérivés bromés, alcoylés...

Dès 1935 (*), ont été esquissées les grandes lignes de cette interprétation qui sera développée dans une série de mémoires dont les trois premiers sont en cours d'impression au *Bulletin*. La théorie électrochimique s'applique à tous les colorants ionogènes qui possèdent un atome de carbone, d'oxygène ou d'azote coordinativement désaturé. Elle fournit en particulier une explication cohérente de l'ensemble des résultats des importants travaux expérimentaux relatifs à l'absorption visible et ultra-violette des dérivés hydroxylés du triphénylméthane.

A propos de la communication de M. RUMPF, M^{me} RAMART donne les précisions suivantes:

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ses recherches sur les relations entre la structure des dérivés du triphénylméthane et leurs spectres d'absorption lui a permis d'établir que:

1° Aucune des théories émises jusqu'ici afin d'expliquer la couleur des dérivés hydroxylés (et aminés) du triphénylméthane ne peut être regardée comme générale et certaines d'entre elles sont à écarter. Il en est ainsi en particulier de l'hypothèse selon laquelle la coloration intense des benzaurines, phthaléines, fluorescéines... n'apparaît que lorsque ces substances ont la structure de sels complexes, dans le sens de Werner, et que le radical carboné situé à l'intérieur de la parenthèse joue le rôle d'un ion (FIERTZ, HANTZSCH, KEHRMANN, WILLSTATTER, LIPSCHITZ, DILTHEY et WIZINGER...).

Or, pour ne citer que cet exemple, il a en effet été constaté que le sel alcalin coloré d'un dérivé hydroxylé du triphénylméthane qui, d'après les auteurs précédents, aurait la structure d'un sel complexe, a dans certains cas un spectre identique à celui de son ester qui, en milieu neutre, ne peut prendre une telle structure.

2° La présence de charges électriques (ions libres, dipôles, ions mixtes...) sur certains atomes ne modifie pas sensiblement les propriétés de ces atomes en tant que chromophores.

Ce que l'on peut, semble-t-il, raisonnablement admettre, c'est que ces charges sont susceptibles de provoquer par attraction (ou par répulsion) des éléments ou des radicaux présents à l'intérieur d'une molécule, soit une modification dans les orbitales électroniques de certains atomes (déformation des angles valentiels, relâchement de certains électrons de valence), soit encore un changement dans la configuration spatiale de la molécule, changement ayant pour conséquence une variation dans le couplage des chromophores présents.

Ces considérations seront développées et discutées dans une prochaine séance.

(1) P. RUMPF, *Ann. Chim.* (11), 1935, 3, 327-442; *Bull. Soc. Chim. Fr.* (5), 1935, 2, 882-94.

Société Chimique de France. — Section de Clermont-Strasbourg

SÉANCE DU 29 MAI 1943.

Présidence de M. P. CORDIER, président.

Spectre Raman des systèmes conjugués.

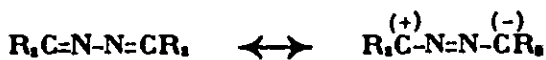
M. A. KIRRMANN rappelle l'effet bien connu d'abaissement que subit la fréquence caractéristique d'une double ou triple liaison lorsqu'elle se trouve en position conjuguée avec une autre liaison multiple. Le fait n'est pourtant général que lorsque l'une des liaisons est éthylénique, l'autre étant quelconque. Quand les liaisons multiples sont dissymétriques toutes les deux (α -dicétones, oxalates, cyanogène), il y a habituellement augmentation de fréquence (L. PIAUX, *Ann.*, 1935, 4, 207.)

M. KIRRMANN propose d'interpréter ces faits par la notion de mésomérie (dans le sens d'ARNDT et EISTERT):



Il en résulte une diminution de ce que PAULING appelle le caractère de double liaison. Cela implique un affaiblissement de la liaison, donc un abaissement de la fréquence Raman. Mais cette mésomérie ne peut pas se produire lorsque la nature de l'atome A s'oppose à la formation d'une charge positive (oxygène dans les α -dicétones). Il ne subsiste alors que l'effet induit et l'effet de champ que peut exercer A sur la liaison $C=D$. Cette influence doit être identique à celle que subissent les aldéhydes α -halogénés, c'est-à-dire une exaltation de fréquence.

Le contrôle expérimental a été réalisé par un système conjugué sans liaison éthylénique, mais pouvant quand même présenter la mésomérie : les azines.



La fréquence de base a été déterminée par l'hydrazone $(CH_3)_2C=N-NH_2$; elle est de 1.650 cm^{-1} . La cétazine $(CH_3)_2C=N=N=C(CH_3)_2$, a donné 1628, l'aldazine $CH_3-CH=N=N=CH-CH_3$, 1623.

Etude des têtes de benzol.

M. E. SAITO communique les résultats d'une étude sur les têtes de benzol. En plus des méthodes classiques, il a utilisé la spectrographie Raman qui a pu déceler certains composés qui ne semblent pas avoir été signalés jusqu'ici. Ces têtes ont été soumises à une distillation préliminaire pour recueillir les produits passant avant le benzène. Ces derniers ont été soumis à quatre tours de distillation fractionnée, puis étudiés par des méthodes physiques et chimiques. Voici les résultats obtenus :

Fraction 0°-5° butane, butène-2 et butadiène (traces).
 — 31°-32° { pentane-*n*, pentène-2 *trans* et *cis*, pentène-1, acétone, acétaldéhyde,
 — 39°-40° { sulfure de carbone, cyclopentane, cyclopentène, penlyne-2.
 — 62°-64°
 — 69°-70° } hexène-1, hexane-*n*, isohexanes, cyclohexane, méthylcyclopentane.

Le cyclohexane et le méthylcyclopentane ont été décelés par le spectre Raman dans la fraction 68°-70° qui a été traitée d'abord par l'acide sulfurique de concentration 83 0/0 pour éliminer les éthyléniques et 98 0/0 pour éliminer le benzène. Dans les carbures saturés restants, ces cyclanes ont une concentration d'environ 20 0/0 d'après une mesure de la T. C. D. On a pu calculer approximativement les pourcentages des produits non-benzéniques suivants : butadiène, acétaldéhyde, traces; butane-*n*, butène-2, 2 0/0; acétone, 2 0/0; pentènes (cycliques et acycliques), 20 0/0; pentanes, 23 0/0; CS_2 , 13 0/0; hexènes, 9 0/0; hexanes, 24 0/0; cyclohexane et méthyl-cyclopentane, 6 0/0.

Le résultat le plus frappant de cette étude a été la mise en évidence de composés cycliques saturés et non saturés et d'un carbure acétylénique.

Sur quelques antimoniooxalates alcalins,
par MM. VOLMAR et GÖTTELMANN.

M. DUQUÉNOIS a déjà signalé que seul de tous les diacides, l'acide oxalique peut s'unir directement à Sb_2O_3 , en donnant, comme les acides alcools α des complexes analogues aux émétiques.

Ces complexes antimoniooxaliques ont déjà été signalés par BUSSY, PÉLIGOT, SOUCHAY, LENSSEN et BIERBRAUER, qui les ont en général considérés comme des sels doubles d'antimoine et de métaux alcalins.

Reprenant la technique indiquée par MM. VOLMAR, BETZ et DUQUÉNOIS, nous avons fait réagir directement à l'ébullition Sb_2O_3 sur des solutions de concentrations diverses d'acide oxalique et d'oxalates et nous sommes arrivés aux résultats suivants :

L'acide oxalique et les oxalates acides fixent directement Sb_2O_3 ; les courbes obtenues en fonction de la salification sont analogues à celles obtenues avec les acides alcools et présentent comme ces dernières un maximum; mais la position de ce maximum varie avec la concentration et se rapproche de l'acidité quand la dilution augmente, ce qui nous montre que plus un antimoniooxalate est salifié, plus il est facilement hydrolysable et plus il est nécessaire pour l'obtenir d'opérer en solution concentrée.

Nous plaçant dans les meilleures conditions indiquées par ces courbes, tant au point de vue du rapport acide-base que de la concentration des solutions, nous avons pu isoler à l'état cristallisé :

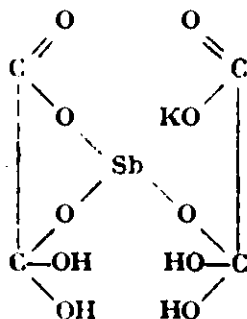
- 1° Un oxalate acide d'antimoine $\text{C}_2\text{O}_3\text{SbH}$ très peu soluble, non hydrolysable;
- 2° Un antimoniodioxalate monopotassique $(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{SbK}$, H_2O hydrolysable;
- 3° Un antimoniotrioxalate dipotassique $(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{SbK}_2\text{H}$, $2\text{H}_2\text{O}$ hydrolysable;
- 4° Un antimoniotrioxalate tripotassique $(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{SbK}_3\text{H}$, $4\text{H}_2\text{O}$ hydrolysable.

La réaction étant toujours limitée, les composés sont très difficiles à purifier; ils ont tendance à cristalliser avec une ou plusieurs molécules d'oxalate acide ou d'oxalate neutre, ce qui explique le grand nombre de complexes antimoniooxaliques qui ont été signalés.

Ces complexes sont très différents de ceux que donne l'acide oxalique et les oxalates avec les oxydes de fer, d'aluminium et de chrome; leurs formules ne sont nullement comparables, leurs propriétés sont différentes; les uns sont de véritables sels doubles, tandis que les autres se rapprochent des émétiques.

Pour expliquer leur constitution, conformément aux règles énoncées par DUQUÉNOIS, il nous faut admettre que l'acide oxalique se comporte, vis-à-vis de Sb_2O_3 , non comme un diacide, mais comme un dérivé alcool α , l'un au moins de ces carboxyles réagissant sous la forme de carberine.

La formule de l'oxalate acide d'antimoine dioxalate monopotassique serait donc, dans cette hypothèse :



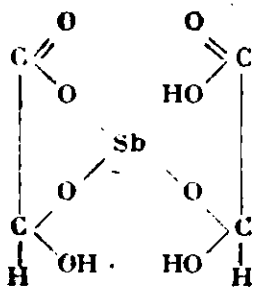
qui peut, à l'état solide, perdre H_2O .

Sur un antimonioglyoxylate alcalin,
par MM. VOLMAR et GÖTTELMANN.

L'acide oxalique donnant avec Sb_2O_3 des complexes analogues aux émétiques, dans lesquelles un des carboxyles au moins se trouve dans la forme carberine, et M. DUQUÉNOIS ayant constaté que l'acide pyruvique donne avec Sb_2O_3 une réaction analogue, nous avons recherché si l'acide glyoxylique qui réagit lui aussi en solution sous la forme d'hydrate d'aldéhyde $\text{HO}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ n'est pas susceptible de se combiner également avec Sb_2O_3 .

Nous avons opéré comme dans le cas de l'acide oxalique et nous avons obtenu, en fonction de la salification, une courbe présentant un maximum correspondant à peu près au mélange équimoléculaire d'acide et de sel.

Nous plaçant dans ces conditions opératoires, nous avons pu isoler, malgré les difficultés que nous avons éprouvées à avoir de l'acide glyoxylique pur, une petite quantité d'un émétique cristallisé, malheureusement trop faible pour pouvoir tenter de le purifier. Sa teneur en antimoine correspond à la formule :



Non seulement les acides alcools α , mais tous les composés α -diacides, acides α -aldéhydes, acides α -cétoniques, qui peuvent réagir sous des formes hydratées alcooliques, sont donc susceptibles de donner des émétiques.

Sur la condensation du cyanure de benzyle avec l'acide pyruvique,
par M. Jean SCHREIBER.

Au cours d'une série de recherches M. P. CORDIER a montré que le cyanure de benzyle était susceptible de se condenser avec les acides cétoniques, il a étudié en particulier le comportement des acides phényl- et benzyl-pyruviques et avec M. J. MOREAU celui de l'acide phényl-glyoxylique; la réaction s'effectue avec des rendements satisfaisants en présence d'un agent de condensation convenablement choisi et variable selon l'acide envisagé (carbonate de potassium, potasse, pipéridine); elle donne naissance aux nitriles de structure générale $C_6H_5-CH-C(OH)-COOH$

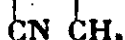
CN

M. J. SCHREIBER a examiné la condensation du cyanure de benzyle avec le premier acide α -cétonique, c'est-à-dire avec l'acide pyruvique.

Une étude approfondie et systématique lui a permis de préciser les meilleures conditions de la réaction qui peut être généralisée même à l'acide pyruvique.

En opérant en milieu hydro-alcoolique à 0° avec une concentration en potasse libre de 3 0/0 environ et une durée de contact de 24 heures, le rendement en produit pur isolé est d'environ 55 0/0.

Le composé obtenu est bien le semi-nitrile phényl-méthylmalique



Ce corps est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool; il est nécessaire pour s'assurer de son isolement complet d'éliminer préalablement l'alcool du milieu réactionnel par distillation sous un vide partiel en milieu très légèrement acide.

Ce corps présente les mêmes particularités que les nitriles acides alcools de constitution semblable précédemment étudiés. Il est peu stable en milieu alcalin et pour une certaine concentration en alcali se décompose déjà à froid rapidement en régénérant le cyanure de benzyle et l'acide pyruvique.

L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique en milieu acétique à chaud donne naissance à un composé azoté instable; une purification par l'alcool à chaud permet de séparer deux produits: l'un qui est l'anhydride phényl-méthylmaléique F. 94°5, l'autre qui est un corps azoté contenant en moyenne 6,8 0/0 d'azote F. 171°5; ce dernier corps est lentement soluble en milieu alcalin; sous l'action des alcalis à chaud il se décompose quantitativement en donnant de l'ammoniaque et le sel alcalin de l'acide phényl-méthylmaléique.

L'étude de ce composé azoté ne permet pas de donner encore une formule définitive; le comportement du corps, l'action des alcalis motivent en faveur d'une structure cyclique du type imide; l'étude en est poursuivie.

Le sel alcalin obtenu après action de la soude ou de la potasse sur le composé azoté est le sel de l'acide phénylméthylmaléique, cet acide est instable comme tous les acides maléiques disubstitués symétriquement et donne naissance en milieu acide à l'anhydride phénylméthylmaléique.

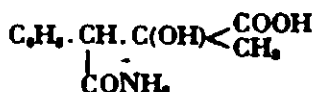
L'hydrogénation de ce corps en milieu alcalin par l'amalgame de sodium donne naissance à l'acide phénylméthylsuccinique.

L'hydrolyse du semi-nitrile phénylméthylmalique peut être réalisée par l'acide

acétique à chaud, on obtient le composé azoté signalé précédemment avec plus forte proportion d'anhydride phénylméthylmaléique.

L'hydrolyse par l'eau seule peut être réalisée à 100° et donne naissance uniquement à l'anhydride phényl-méthylmaléique.

Traité par l'acide sulfurique concentré à 0°, le semi-nitrile phényl-méthylmalique se dissout avec une légère décomposition; par précipitation par l'eau on isole l'amide acide alcool correspondant au nitrile de formule :



F = 220° avec décomposition. Sous l'action des alcalis à chaud cet amide acide-alcool donne naissance à de l'ammoniaque, à l'acide pyruvique et à l'acide phénylacétique. L'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique conduit également, comme dans le cas du nitrile, au produit azoté qui semble donc un terme intermédiaire entre l'amide alcool et le diacide éthylémique.

SÉANCE DU 10 JUILLET 1943.

Présidence de M. P. CORDIER, Président.

Sur les équilibres dans le système Cl₂Cd-ClNa-H₂O entre 60° et 100°, et sur une modification de la méthode des restes appliquée en système ternaire; par H. HERINO.

Une modification de la méthode des restes a été mise en œuvre. Elle consiste à introduire dans les mélanges soumis à l'agitation au thermostat, en plus des constituants normaux, de petites quantités d'un corps (BrO₃Na) susceptible de passer entièrement en solution, facile à doser avec précision, et ne formant pas de cristaux mixtes avec le corps de fond. Le dosage de ce corps dans la solution et dans le reste permet de connaître la quantité de solution renfermée dans le reste, et par là de calculer directement la composition du solide à partir de celle de la solution et du reste. Cette méthode a sur le procédé classique l'avantage de donner la composition du solide par une seule expérience, avec une précision ordinairement beaucoup améliorée; elle seule permet d'aborder la question de l'hydratation des cristaux mixtes lorsqu'on ne peut les séparer quantitativement des solutions qui leur donnent naissance.

J'ai utilisé cette méthode dès juillet 1939, et n'ai eu connaissance qu'ultérieurement d'une publication de BASSETT, HENSHALL et SERGEANT (*Journ. chem. Soc.*, 1939, 657) dans laquelle elle se trouve appliquée selon des modalités légèrement différentes.

L'étude du système Cl₂Cd-ClNa-H₂O, faite antérieurement entre 19°3 et 60°, en collaboration avec M^{lle} ADOLFF (*C. R.*, 1934, 198, 1770) a été poursuivie vers les hautes températures jusqu'à 100°. L'isotherme de 100° comprend quatre branches relatives, pour les sels simples, à Cl₂Cd, H₂O et à ClNa. Les deux sels doubles sont : l'un Cl₂Cd, ClNa, H₂O, connu par l'étude antérieure; sa solubilité est congruente. L'autre est Cl₂Cd, 2 ClNa, XH₂O, lui aussi recristallisable dans l'eau; il est connu aux températures inférieures à l'état de trihydrate.

Les restes, selon la méthode classique, avaient fait croire que ce sel double était anhydre en présence de solutions à 100°. Aucun phénomène de transition n'ayant été découvert, l'application de la nouvelle méthode des restes a montré à la fois que le sel reste hydraté, et qu'il forme des cristaux mixtes en dissolvant du chlorure de cadmium. Toutefois le trihydrate subit à 100° une déshydratation partielle en présence de solution; les valeurs trouvées pour x ont été comprises entre 2,7 et 2,6 H₂O.

Ce dernier résultat est rapproché de ceux obtenus en maintenant le même sel double à température fixe dans un courant d'air saturé d'eau à 18° jusqu'à constance de poids; les hydratations ont été $x = 2,81$ à 35°; 2,76 à 40°; 2,72 à 45°. Une partie de l'eau d'hydratation paraît donc liée à la manière de celle d'un zéolithe.

L'étude de la variation des solutions constantes a confirmé l'absence de tout changement de phase dans l'intervalle 60°-100°.

Études sur les halogénures allyliques trichloro-1, 1.3-propène-1;

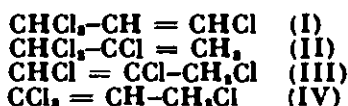
par MM. KIRRMANN et KRÉMER.

MM. KIRRMANN et KRÉMER ont préparé ce corps IV, afin de le comparer à son isomère V, le trichloro-1.1.1, propène-2. Ce dernier avait été étudié par RENN (*Bull.*, 1938, 5, 11), qui avait constaté la surprenante stabilité de ce corps, pour qui on s'attendait pourtant à une transposition allylique, par analogie, entre autres, avec son homologue :



Le trichlorure IV a été obtenu par action de la soude sur le tétrachlorure $\text{CHCl}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$, déjà connu.

La réaction pouvait former les isomères suivants :



Il faut leur ajouter $\text{CCl}_2\text{-CH} = \text{CH}_2$ (V), qui pouvait provenir de (IV) par transposition allylique. Les isomères II et III sont reliés entre eux par la même possibilité de transposition, alors que I ne peut pas la présenter.

Le produit obtenu bout à 131° , ce qui exclut les isomères III et V, déjà connus ($E_b = 142^\circ$ et 115°).

Les formules I et II sont éliminées par l'étude chimique. L'action de l'acétate de sodium sur le trichlorure donne une acétine, dont la saponification conduit à un alcool dichloré (phényl-uréthane, $F = 52^\circ$). Ce même alcool s'obtient par hydrolyse alcaline directe. Or l'hydrolyse de I ne pourrait donner qu'une aldéhyde monochlorée. Il fournirait également, par réaction normale, un aldéhyde, mais sa transposition pourrait conduire à l'acétine et à l'alcool correspondant à III. L'acétine obtenue s'est montrée différente de celle de structure III. Ainsi la formule IV est démontrée.

Elle est confirmée par les spectres Raman. La fréquence éthylénique du trichlorure est de 1.622 cm^{-1} , légèrement abaissée par rapport au dichlorure $\text{CCl}_2 = \text{CH-CH}_2$ (1628). Cette différence est normale pour le remplacement du groupe $-\text{CH}_2$ par $-\text{CH}_2\text{Cl}$. Le changement de fréquence pour l'acétine (1629) et pour l'alcool (1626) correspond à celui de la série allylique simple (chlorure d'allyle 1644, acétine 1649, alcool 1645).

Il confirme donc l'absence d'une transposition éventuelle du chlorure II vers l'acétine III.

Enfin, nous avons attaqué par ClH l'alcool dichloré. Le composé obtenu a été le trichlorure initial IV, identifié par son spectre Raman. Ainsi on ne rencontre aucune manifestation de transposition allylique entre les types IV et V.

Synthèse d'hydantoïnes disubstituées à fonction éther-oxyde;

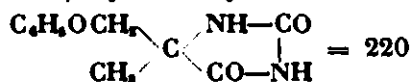
par MM. D. GAUTHIER et FEBVRE.

L'excellente méthode de synthèse des hydantoïnes disubstituées à partir des aldéhydes et des cétones indiquées à la fois par SLOTTA, BEHNISCH, SZYSZKA (*D. Ch. G.*, 1934, 67, 1529-1535), BUCHERER et STEINER (*J. Prakt. Chem.*, 1934, 140, 291-316) et BUCHERER et LIEB (*J. Prakt. Chem.*, 1934, 141, 5-43) permettait-elle d'obtenir des hydantoïnes avec le groupement $\text{ROCH}_2\text{-}$ ou $\text{ArOCH}_2\text{-}$? Tel est le but de notre étude.

La technique utilisée a été la suivante :

1 mol. de $\text{ArOCH}_2\text{COCH}_3$, dissoute dans alcool à 50 0/0 est additionnée d'une solution aqueuse renfermant 1 mol. CNK et 1 mol. ClNH_4 . Le mélange des deux solutions est accompagné d'un léger dégagement de chaleur. Après 1 demi-heure d'agitation à froid, on ajoute 2 à 3 mol. $\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$ solide et on maintient au bain-marie à $50^\circ\text{-}60^\circ$ pendant 4 heures; vers la fin on atteint 90° , ce qui permet d'éliminer une partie de l'alcool. Par refroidissement une abondante cristallisation se produit, on essore les cristaux on les lave à l'eau et on les fait recristalliser par, refroidissement de leur solution dans l'eau bouillante, ou de leur solution alcoolique.

A partir de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COCH}_3$, on a obtenu avec un rendement de 75 0/0 des cristaux lamellaires fondant à $140^\circ\text{-}142^\circ$, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, la soude, l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide. Le dosage d'azote a donné 12,70 0/0 au lieu de 12,727 0/0 pour l'hydantoïne correspondante :



La cryoscopie dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ a fourni un poids moléculaire de 229.

Cette hydantoïne ne donne pas de coloration avec Cl_2Fe .

Elle se dissout à froid dans SO_2H_2 concentré avec faible coloration et dans le réactif de Liebermann avec une coloration rouge foncé.

A partir de la thymyloxyacétone $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$, on a obtenu avec un rendement de 55 0/0 des cristaux fondant à $164^\circ\text{--}165^\circ$, possédant une légère odeur de thymol et les mêmes solubilités que l'hydantoïne précédente, sauf une faible solubilité dans l'eau chaude.

Nous continuons l'étude de ces dérivés, qui peuvent être intéressants par leurs propriétés pharmacodynamiques.

Les cétones $\text{ArOCH}_2\text{COCH}_3$, utilisées ont été obtenues par action directe de $\text{CH}_3\text{Cl}.\text{COCH}_3$ sur le phénate de potassium fondu. La réaction se fait immédiatement avec dégagement de chaleur. ClK se dépose. On traite par l'eau, puis par HONa 20 0/0 pour éliminer l'excès de phénol on extrait à l'éther, sèche sur SO_2Na , anhydre, distille l'éther et rectifie dans le vide.

Le rendement est de 30 0/0 par rapport à la chloracétone.

Ce rendement est le même, si on ajoute le ArOK solide dans la chloracétone à l'ébullition.

En milieu alcoolique, la réaction est lente et le rendement du même ordre. En présence de pyridine, rendement médiocre et résines abondantes.

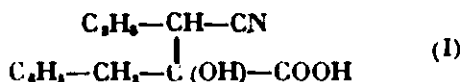
La phényloxyacétone est un liquide huileux qui bout à $138^\circ\text{--}140^\circ$ sous 35 mm et dont la semicarbazone fond à $171^\circ\text{--}172^\circ$.

La thymyloxyacétone passe à $160^\circ\text{--}162^\circ$ sous 30 mm et sa semicarbazone fond à $176^\circ\text{--}177^\circ$.

Sur le semi-nitrile phényl-benzylmalique;

par MM. P. CORDIER et J. MOREAU.

Au cours d'une étude antérieure, M. P. CORDIER (1) a montré que le cyanure de benzyle se condense en milieu alcalin et hydro-alcoolique avec l'acide phénylpyruvique pour donner le semi-nitrile phénylbenzylmalique (I) :



il a indiqué que le meilleur rendement de la réaction est obtenu en utilisant le carbonate de potassium comme agent de condensation.

I. — M. P. CORDIER a repris avec M. J. MOREAU l'étude de cette condensation; l'examen du comportement de l'agent alcalin a permis d'établir les faits suivants :

a) La condensation du cyanure de benzyle avec l'acide phénylpyruvique se fait avec un rendement de plus de 50 0/0 à la température ordinaire en présence de carbonate de potassium (concentration moyenne 5 0/0), on obtient ainsi le semi-nitrile phényl-benzylmalique (I) déjà décrit, ce composé se désompose lentement à parti de 165° et fond nettement à 200° ;

b) La condensation effectuée en présence de pipéridine donne également avec un rendement moyen de 25 0/0 le même semi-nitrile (I);

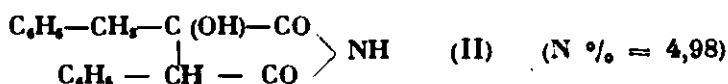
c) La condensation réalisée en présence de potasse (concentration moyenne 3 0/0) à la température ordinaire a permis l'obtention de deux composés : l'un qui est celui précédemment décrit, l'autre ($F = 158^\circ$), séparé du premier par sa différence de solubilité dans le benzène où il est légèrement soluble à froid.

Ces deux composés présentent la même composition centésimale et le même poids moléculaire. Le rendement total dans ces conditions est de 22 0/0 en moyenne, soit 18 0/0 pour le premier, 4 0/0 pour le second.

Ces deux corps semblent être les deux stéréoisomères racémiques prévus par la théorie. Ils sont décomposables en milieu alcalin concentré à froid, dilué à chaud, avec régénération de cyanure de benzyle et du sel alcalin de l'acide phénylpyruvique.

L'étude de l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à 100° a montré un comportement très différent des deux corps; le composé $F = 200^\circ$ donne naissance à l'anhydride phényl-benzylmalique ($F = 74^\circ\text{--}75^\circ$), ainsi qu'il avait été antérieurement décrit (1), le composé $F = 158^\circ$ donne naissance, dans les mêmes conditions, à un composé azoté ($F = 161^\circ$); ce corps présente une réaction faiblement acide, il est insoluble dans les solutions de carbonates alcalins à froid, soluble rapidement dans les solutions alcalines diluées de soude ou de potasse et précipité à nouveau inaltéré par acidification. Très stable en milieu acide le corps en question est décomposé en milieu alcalin à chaud avec dégagement d'ammoniaque et formation d'acide phénylpyruvique. Le comportement de ce composé, la proportion

d'azote trouvée analytiquement (4,8 0/0) motivent en faveur d'une structure imidée répondant à celle de l'imide phényl-benzylmalique (II) :

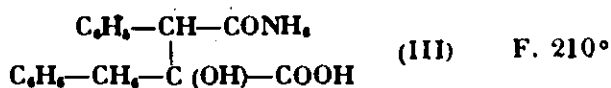


II. — Il a été indiqué antérieurement (1) que sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à chaud, le semi-nitrile phényl-benzylmalique (I) donne naissance à l'anhydride phényl-benzylmaléique, cette transformation peut être réalisée avec l'acide acétique seul à 100° avec un rendement de 70 0/0.

Sous l'action de l'acide sulfurique le semi-nitrile phényl-benzylmalique (I) donne naissance à une réaction plus complexe.

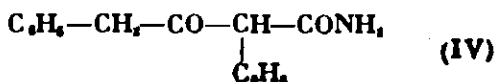
A la température du laboratoire l'acide sulfurique concentré attaque rapidement le composé (I), il y a dégagement d'oxyde de carbone en même temps que dissolution rapide du produit; après traitement par l'eau on obtient un mélange de deux corps :

a) Un composé acide séparé par le bicarbonate de potassium qui est l'amide acide alcool (III) correspondant au nitrile (I) :



ce composé est également peu stable en milieu alcalin à chaud et se décompose en donnant de l'ammoniaque, de l'acide phénylpyruvique et de l'acide phénylacétique; à froid la décomposition s'effectue d'autant plus rapidement que le milieu est plus concentré en alcali;

b) Un composé neutre, F. 165°, qui est l'amide cétone (IV) :

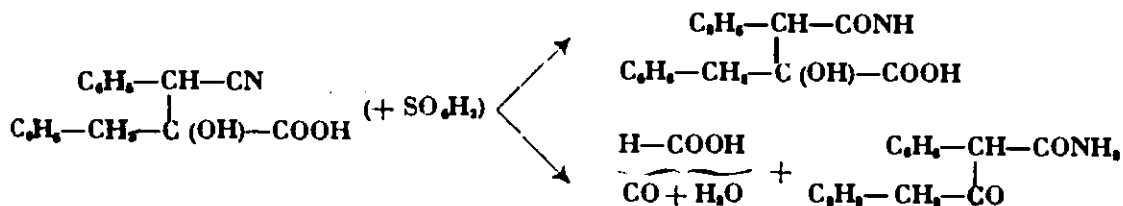


ce corps déjà décrit (2) donne en solution alcoolique une intense coloration rouge violette avec le perchlorure de fer. On a constaté que par action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique en milieu acétique l'amide cétone (IV) donne naissance à la dibenzyl-cétone, F = 34°, cette cétone bien connue (3) donne avec le nitroprussiate de sodium une coloration rouge; on a vérifié que la semi-carbazone (4) obtenue cristallisée en tablettes en milieu alcoolique dilué fond à 140°.

Le rendement à la température ordinaire est, à partir de 2 g de nitrile alcool, de 1,10 g d'amide cétoné et de 0,35 g d'amide acide alcool.

À 0° le rendement en amide acide alcool est doublé, tandis que celui en amide cétone diminue.

Ainsi sous l'action de l'acide sulfurique concentré le semi-nitrile phényl-benzylmalique (I) donne naissance à l'amide acide alcool (III), mais il y a en même temps coupure au niveau de la fonction alcool tertiaire pour donner, selon la réaction générale pour les acides α -alcools, un composé cétonique avec départ de HCO_2H , la réaction pouvant être schématisée ainsi :



(1) C. R., 1935, 200, 1412. — (2) WALTHER et SCHICKLER, *J. Pr.* (2), 1897, 55, 354. — (3) STORBE, RUSSWURM et SCHULZ, *Ann. Chem.*, 1899, 303, 175. — (4) WEDEKING, *Ber.*, 1901, 34, 2076.

Société Chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 29 JUIN 1943.

Présidence de M. BÉNÉZECH, président.

Remarques sur les hydroxydes de cuivre et d'aluminium et sur la formule de l'hydroxyde cuivreux, par MM. Émile CARRIÈRE et Albert RAYNAUD.Le mémoire paraîtra au *Bulletin*.*Préparation de tungstates alcalins par voie sèche*, par MM. Émile CARRIÈRE, Henri GUITER et Roger GIACOMINI.Le mémoire paraîtra au *Bulletin*.*Sur la température d'inflammation du mélange vapeur de phosphore-gaz sulfureux*, par P. REMY-GENNETÉ.

La réaction :



a été peu étudiée. La littérature est presque muette à son sujet. Un brevet allemand de l'l. G. indique que dans un mélange gazeux contenant de la vapeur de phosphore et du gaz sulfureux une réaction intervient en présence de catalyseurs constitués par des sels alcalins; d'après le brevet, une pression élevée favorise la réaction.

Du point de vue théorique, ces indications semblent normales : puisque la réaction est très exothermique elle est justiciable d'une température peu élevée et l'emploi de catalyseurs augmentera la vitesse. Le nombre des molécules gazeuses étant, au second membre, inférieur à celui du premier membre, la pression doit avoir une influence.

L'auteur s'est proposé de commencer l'étude de cette réaction. Tout d'abord, il a constaté que du phosphore placé dans une coupelle et introduit enflammé dans un flacon plein de gaz sulfureux continue à y brûler et les parois du flacon se recouvrent de soufre.

Il a voulu ensuite déterminer les conditions d'inflammation du mélange gazeux. La température d'inflammation dépend, on le sait, d'un grand nombre de facteurs : nature et composition du mélange, pression, nature et surface des parois, volume de l'appareil, etc. Il est donc essentiel, pour faire des comparaisons, d'opérer dans des conditions expérimentales bien constantes. Ces conditions ont été réalisées :
— Le four électrique est toujours chauffé de la même façon et possède dans chaque essai les mêmes caractéristiques.

— Le même poids de phosphore (soit 1 g) mis en œuvre est placé dans une nacelle à l'avant du four, toujours au même endroit. Sa vapeur est entraînée par le courant de gaz sulfureux.

— La mesure de la température est faite dans les mêmes conditions, soit au moyen d'un couple thermo-électrique protégé par un tube de quartz; la soudure chaude du couple arrive pour chaque expérience au-dessus de la nacelle contenant le catalyseur. Cette nacelle a une position bien déterminée dans le four.

— Enfin et surtout, le débit gazeux est toujours identique. Cette dernière condition est essentielle; elle a pu être réalisée grâce à l'emploi d'un manomètre à acide sulfurique concentré qui sera décrit plus loin et qui indique une pression toujours identique, voisine de 3 millimètres d'eau.

Avec ce dispositif, deux séries d'expériences furent faites.

1^{re} série d'expériences. — Essai comparé des divers catalyseurs (sulfite de sodium, phosphate trisodique, phosphate monosodique, soude caustique).

Résultat : la température est la même pour l'inflammation du mélange (constatée par un viseur permettant de voir l'intérieur du four), toutes choses égales, d'ailleurs, soit $450^\circ \pm 3^\circ$ avec les catalyseurs alcalins étudiés.

Ce résultat n'est pas surprenant puisque tous ces composés sont des composés à réaction alcaline.

Mais, un essai fait avec du sulfate de sodium, sel d'acide fort et de base forte donne un résultat identique, soit une température de 450° .

L'auteur s'est alors demandé si le catalyseur présumé joue vraiment un rôle. D'où, une deuxième série d'expériences.

2^e série d'expériences : expériences sans catalyseurs. — Le four a été lavé avec soin, puis chauffé au rouge. De nouveaux-essais exécutés dans ce four, sans aucun catalyseur, montrent une inflammation à la température précédemment indiquée de 450°. Pour vérifier plus certainement ce résultat, un nouveau four neuf fut employé; il permit de retrouver encore, — toutes choses égales, d'ailleurs, — la température de 450°.

3^e série d'expériences. — Le tube de quartz pourrait catalyser la réaction; on sait, en effet, que la silice et l'anhydride phosphorique peuvent réagir à partir de 300°. En remplaçant la gaine de quartz par une gaine de pyrex, la température de réaction reste inchangée : 450°.

Conclusion de celle première étude. — Le mélange vapeur de phosphore et anhydride sulfureux passant dans un tube chauffé s'enflamme à température constante, toutes choses égales d'ailleurs, soit en présence de sels alcalins, soit en l'absence de ces sels. Ces derniers ne jouent donc aucun rôle sur la température de réaction.

L'influence de la pression n'a pas été étudiée.

Note de laboratoire : contrôle d'un débit gazeux au moyen d'un manomètre précis et simple;

par P. REMY-GENNETÉ.

Le débit est fonction de la pression. Pour mesurer cette dernière avec précision, l'auteur a utilisé le procédé bien connu qui consiste à faire un manomètre dont l'une des branches, au lieu d'être verticale, est très inclinée et se rapproche de l'horizontale, faisant avec cette dernière un angle très petit. La sensibilité est ainsi augmentée puisqu'elle est multipliée par $\frac{1}{\sin \alpha}$. Si l'angle $\alpha = 1^\circ$, $\sin \alpha = 0,017$ la longueur lue est multipliée par 58.

Pratiquement, pour avoir un manomètre toujours réglé, il faut que la quantité de liquide manométrique soit maintenue constante, c'est-à-dire que le manomètre soit à l'abri des surpressions et dépressions — ou rentrées d'air — qui seraient susceptibles d'expulser une partie du liquide manométrique.

Pour réaliser ces conditions, l'auteur a adopté le tube barboteur classique à soudures intérieure, qu'il emploie renversé. Le gaz arrive par le tube central intérieur et fait pression sur le liquide manométrique (eau, acide sulfurique, etc.); l'ajutage latéral ordinaire est prolongé de manière à obtenir une longue branche voisine de l'horizontale. Cette branche est terminée par un coude et une partie verticale. De cette façon, en cas de surpression, on évite la perte de liquide manométrique par la branche horizontale; en cas de dépression, l'air rentre et barbote dans le liquide du laveur, mais ce liquide n'est pas aspiré dans l'appareil.

Avec ce dispositif, le manomètre est toujours réglé; tout au plus, une fraction de tour imprimée à la vis du support est-elle nécessaire pour régler le calage de l'appareil. La branche presque horizontale est munie de repères réalisés avec du papier gommé.

Sur quelques dérivés sulfurés mono- et bis-cyclaniques. Aryl-thiocyclanes et cyclanols;

par M. MOUSSERON et F. WINTERITZ.

Les dérivés cyclaniques dihalogénés, grâce à la mobilité de ces derniers, permettent l'obtention relativement facile et en général avec un bon rendement de ces composés sulfurés.

L'élimination des deux halogènes se fait toujours de la même façon : substitution de l'un par le radical thiocyclanique ou thioarylique, départ de l'autre sous forme de BrH et création d'une double liaison intranucléaire.

D'autre part, le chlorocyclohexène-2 s'est montré particulièrement apte à donner des produits de condensation, en effet la mobilité de l'halogène y est fortement accrue du fait de la double liaison.

Cyclohexène-2 thiol. — Obtenu par action de SKH sur le chlorocyclohexène-2, en milieu hydroalcoolique et chauffage de 6 heures au bain-marie.

$$E_{b, m} = 155^\circ \quad d_m = 0,953 \quad n_D^{25} = 1,46868$$

Cyclohexène-2 méthylmercaptan. — On fait agir sur le thiol précédent sodé par l'amidure de sodium, un léger excès d'iodure de méthyle.

$$E_{b, m} = 160^\circ \quad d_m = 0,960 \quad n_D^{25} = 1,46948$$

Cyclohexyl-thio-cyclohexène-2. — Par action du cyclohexanethiol sodé sur le dibromo-1.2 cyclohexane.

$$\text{Eb}_{11} = 198^{\circ} \quad d_{11} = 1,035 \quad n_D^{25} = 1,54346$$

Bis-(cyclohexène-2) sulfure. — Préparé par action d'une demi mol./g de sulfure de sodium sur 1 mol./g de chlorocyclohexène-2.

$$\text{Eb}_{11} = 150^{\circ} \quad d_{11} = 1,063 \quad n_D^{25} = 1,55122$$

Thiophényl-1 cyclopentène-2. — Ce sulfure aryl-cyclénique est obtenu par action du thiophénol sodé sur le dichloro-1.2, cyclopentane.

$$\text{Eb}_{11} = 197^{\circ} \quad d_{11} = 1,222$$

Le produit, malgré plusieurs distillations, se colore instantanément en violet. Nous n'avons pas pu prendre son indice de réfraction en lumière jaune du sodium.

Thiophényl-1-cyclohexène-2. — Homologue supérieur du précédent, il est obtenu de la même façon, à partir du dibromo-1.2 cyclohexane. Préparé également par action du thiophénol sodé sur le chlorocyclohexène-2.

$$\text{Eb}_{11} = 191^{\circ} \quad F = 57^{\circ}$$

Thiophényl-1 cyclopentanol-2. — Thiophénol sodé sur le chlorocyclopentanol-2.

$$\text{Eb}_{11} = 183^{\circ} \quad d_{11} = 1,109 \quad n_D^{25} = 1,57396$$

Thiophényl-1 cyclohexanol-2. — Même préparation à partir du chlorocyclohexanol-2.

$$\text{Eb}_{11} = 200^{\circ} \quad d_{11} = 1,133 \quad n_D^{25} = 1,58250$$

Acide cyclopentane-carbothiolique. — Obtenu déjà par M. MOUSSERON (1), par action du mercaptide de sodium sur la chloro-2-cyclohexanone selon le mécanisme de régression de cycle des cétones α -chlorées, cet acide se forme ici également par action du thiophénol sodé sur la même cétone.

$$\text{Eb}_{11} = 103^{\circ} \quad F = 92^{\circ}\text{-}93^{\circ}$$

Le taux de régression est de l'ordre de 20 0/0.

Sur quelques réactions des dihydronaphtalènes-1.4 et 3.4;
par M. MOUSSERON et NGUYEN PHUOC DU.

Nous envisageons le mode de fixation du chlorure d'acétyle sur les dihydronaphtalènes-1.4 et 3.4 ainsi que l'élimination des halogènes des dibromodihydronaphtalènes par le malonate d'éthyle sodé.

Dihydronaphtalène-1.4. — Ce corps est préparé suivant la technique indiquée par BAMBERGER (1). Par une rectification sur une colonne de 2,50 m suivie d'une cristallisation fractionnée on obtient un produit exempt du naphthalène résiduel de l'hydrogénation. $\text{Eb} = 212^{\circ}$, $F = 25^{\circ}$.

Le dibromo-2.3 dihydronaphtalène-1.4 est préparé suivant les indications du même auteur. $F = 78^{\circ}$. Cristaux prismatiques.

Dihydronaphtalène-3.4. — On suit la technique indiquée par TIPPENEAU et ORÉKOFF (2) en partant du dihydronaphtalène-1.4. $\text{Eb} = 106^{\circ}$, $F = 7^{\circ}$.

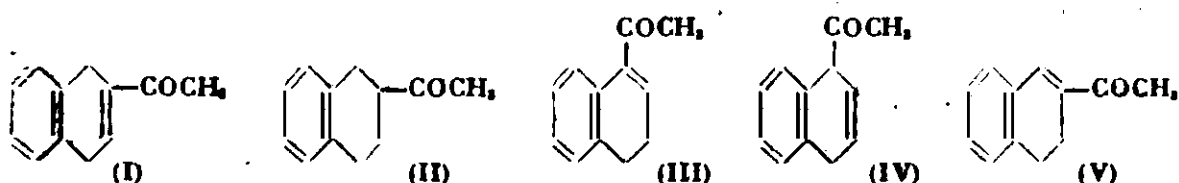
Le dibromo-1.2 dihydronaphtalène-3.4 est préparé avec la même technique que le dérivé dibromé précédent. $F = 70^{\circ}$.

Action du chlorure d'acétyle sur le dihydronaphtalène-1.4. — Dans cette action il se forme d'abord une cétone α -chlorée, qui donne une cétone éthylénique α ou β par une déchlorhydratation ultérieure (3).

On suit la technique indiquée par COLONGE et MOSTAFAVI avec les proportions suivantes : 13 g de carbure (1/10 de mol./g), 3,9 g de chlorure d'acétyle (1/20 de mol./g) et 0,5 g de chlorure stannique. Après déchlorhydratation par la diméthyl-aniline on obtient une cétone éthylénique bouillant à 170° sous 15 mm. Rendement,

(1) M. MOUSSERON, C. R. 1942, 215, 358.

25 0/0 de la théorie. Semicarbazone, $F = 185^\circ$, pour toutes les fractions. On a une cétone qui a l'une des formes I ou II :



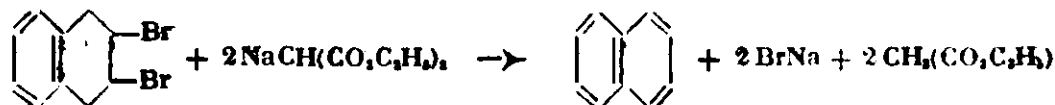
Pour fixer la position de la chaîne latérale et de la double liaison, la cétone est oxydée par l'hypochlorite alcalin suivant la technique d'EINHORN (4). L'acide ainsi obtenu cristallise en fins cristaux blancs fondant à 159° - 160° . Il s'agit de l'acide dihydro-1.4 naphthalène carbonique-2 déjà connu (5).

Action du chlorure d'acétyle sur le dihydronaphthalène-3.4. — On obtient avec un rendement de 30 0/0 une cétone éthylénique bouillant à 173° - 175° sous 15 mm. Semicarbazone $F = 176^\circ$ - 177° pour toutes les fractions. La cétone peut avoir l'une des formes III, IV ou V.

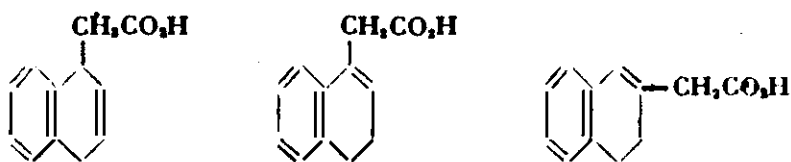
L'acide obtenu par oxydation de la cétone fond à 118° et correspond à l'acide dihydronaphthalène-3.4 carbonique-2 déjà décrit (6).

Action du malonate d'éthyle sodé sur le dibromo-2.3 dihydronaphthalène-1.4. — Il ne peut pas se produire une réaction d'addition avec formation d'un dérivé malonique et arrachement de l'acide bromhydrique [EIJKMAN (7) et BUU HOI (8)] : le naphthalène est régénéré.

On suit la technique indiquée par ce dernier avec les proportions suivantes : 1/10 de molécule de carbure bromé, 1/10 de molécule de malonate d'éthyle, 4,6 g de sodium, en milieu alcool absolu. En fin d'opération on dose le brome arraché et l'on constate que 98 0/0 du brome ont été éliminés. Le résidu est traité par un excès de soude en milieu hydroalcoolique de façon à saponifier les esters maloniques formés. Après saponification on constate qu'il ne s'est pas formé de produit acide. Par contre le produit neutre cristallise en larges lamelles transparentes, $F, 79^\circ$ - 80° , sa solution chloroformique n'absorbe presque pas de brome à 0° , il s'agit donc bien du naphthalène formé après la réaction :



Action du malonate d'éthyle sodé sur le dibromo-1.2-dihydronaphthalène-3.4. — La réaction se fait dans les mêmes conditions que précédemment. 97 0/0 du brome ont été arrachés. Après saponification il s'est formé ici un produit acide. Après décarboxylation par chauffage on obtient un acide dihydronaphthalène acétique qui bout à 255° sous 15 mm et fond à 80° - 81° . Il peut correspondre à l'une des formes :



Le produit neutre (75 0/0) présente toutes les constantes du dihydronaphthalène-3.4. Il absorbe la quantité de brome théorique pour donner un dibromo-dihydronaphthalène fondant à 70° identique à celui qui a servi à la réaction du malonate. Un mélange avec ce dernier ne provoque aucun abaissement du point de fusion.

Cette régénération du dihydronaphthalène-3.4 est à rapprocher de la réaction signalée par BISHOFF (9) où l'action du malonate d'éthyle sodé sur le dibromo dinitrostilbène donne le dinitrostilbène et l'ester éthylique de l'acide éthanetétracarbonique.

Nous avons fait réagir également le malonate d'éthyle sodé sur le dibromo-2.3-naphtane, $F = 84^\circ$, obtenu selon LEROUX (10). On obtient avec un rendement de 70 0/0 un produit acide correspondant vraisemblablement à l'acide (octahydro-naphten-1)yl malonique-3, $F = 187^\circ$.

(1) BAMBERGER, *Ber.*, t. 20, p. 1905, 3075 et *Ann.*, 283, 75. — (2) TIFFENEAU et OREKOFF, *Bl.*, 1920, 27, 787. — (3) COLONGE et MOSTAFAYI, *Bl.* (6), 1939, 334 et (7), 1940, 459. — (4) EINHORN, *Ann.*, 243, 363. — (5) KAMM, MC CLUGAGE, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 38, p. 408, 411. — (6) KAMM, MC CLUGAGE, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 38, p. 410, 425, 427. — (7) EIJKMAN, *Chem. Weekbl.* (6), 699-712 et *Chem. Centr.*, 1909, 11, 2146. — (8) BUU-HOI, *Bl.* (8), 1942, 102. — (9) BISHOFF, *Ber.*, 1888, 81, 2075. — (10) LEROUX, Thèse Sciences

*Action du malonate d'éthyle sodé sur les dithiocyano-1.2 cyclohexane
et cyano-1-dibromo-1.2 cyclohexane;*

par M. MOUSSERON et F. WINTERNITZ.

Nous avons déjà montré à la suite des travaux d'EIJKMANN (1), que les dérivés dihalogénés en 1.2 des alcoyl-1 cyclohexanes, traités par le malonate d'éthyle sodé conduisent à des acides dans lesquels le radical malonyl est fixé en 2, le brome tertiaire en 1 s'éliminant sous forme de BrH créant une double liaison dans le cycle et dont la position est vraisemblablement entre les carbones 2 et 3 (2).

Il en est bien ainsi dans le cas du dithiocyano-1.2 cyclohexane, mais quand l'alcoyl en 1 est remplacé par la fonction nitrile, comme pour le cyano-1-dibromo-1.2 cyclohexane, la réaction s'effectue tout autrement. En effet, dans ce dernier cas, au lieu de l'acide cyclohexène-acétique le produit obtenu finalement est un acide cyclohexène-carbonique.

Cette réaction peut être interprétée comme celle de BISCHOFF (3), action du malonate d'éthyle sodé sur le dérivé dibromé du dinitrostilbène : arrachement simultané des deux atomes de brome par deux molécules de malonate et régénération de la double liaison originale. Les deux restes maloniques par contre, donnent naissance à un ester éthane-tétracarbonique qui, saponifié par la suite en tétracide, donne lors de la libération de son sel, par double décarboxylation, de l'acide succinique. Cette saponification fait passer également le cyano-1 cyclohexène régénéré en acide cyclohexène-carbonique.

Rapprochons de cette réaction l'action du malonate sodé sur le dibromo-1.2 dihydro-3.4 naphthalène (4) où on obtient surtout le carbure de départ, notamment le dihydro-3.4 naphthalène.

Action du malonate d'éthyle sodé sur le :

a) *Dithiocyano-1.2 cyclohexane.* — Ce dérivé est préparé selon les indications de DERMER et DYSINGER (5) puis chauffé en présence du malonate d'éthyle sodé en milieu alcoolique pendant 8 heures à 120° au reflux. Le résidu d'extraction est saponifié par un excès de potasse alcoolique et après séparation des produits neutres consistant surtout en dérivé dithiocyané non transformé (50 0/0), on libère les produits acides. Ceux-ci sont immédiatement décarboxylés par chauffage sous vide et le monoacide qui en résulte est transformé en amide par l'intermédiaire de son chlorure d'acide. Le point de fusion de cette amide est identique à celui de l'acide cyclohexène-2 acétique déjà connu, $F = 147^{\circ}\text{--}148^{\circ}$;

b) *Cyano-1-dibromo-1.2 cyclohexane.* — Nous avons préparé ce dernier en suivant les indications données par ULTÉE (6) et VAN COILLE (7) puis traité dans les mêmes conditions que précédemment. Le produit acide obtenu en fin de réaction est distillé sous pression réduite et la fraction passant entre 35° et 75° sous 15 mm est immédiatement estérifié par l'alcool méthylique. Les constantes de cet ester sont les suivantes :

$$E_{b_{11}} = 85^{\circ} \quad d_{44} = 1,032 \quad n_D^{25} = 1,47195$$

L'amide obtenue par action prolongée de l'ammoniaque sur l'ester présente $F = 124^{\circ}\text{--}125^{\circ}$. Dosage d'azote (KJELDHAL) : calculé N 0/0 pour l'acide cyclohexène carbonique, 11,2; trouvé, 11,5.

Action du cyanacétate d'éthyle sodé sur le dibromo-1.2 cyclohexane;

par M. MOUSSERON et F. WINTERNITZ.

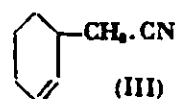
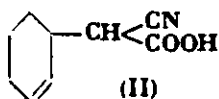
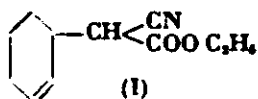
HARDING, HAWORTH et PERKIN (1) ont déjà montré que le cyanacétate d'éthyle sodé condensé avec la cyclohexanone fournit, après saponification, décarboxylation et hydrolyse du produit obtenu, l'acide cyclohexène-1 acétique-1 : $E_{b_{11}} = 145^{\circ}$, $F = 38^{\circ}$. Amide, $F = 152^{\circ}\text{--}153^{\circ}$.

Le cyanacétate d'éthyle n'étant que le mononitrile de l'ester malonique, nous avons cherché à comparer son action à celle de ce dernier sur le dibromo-1.2 cyclohexane (2).

(1) EIJKMANN, *Chem. Weekbl.* (6), 699-712; *Chem. Zentr.* 1707, 11, 2146. — (2) MOUSSERON, GRANGER et WINTERNITZ, *P. V. Soc. Chim.*, Montpellier, avril 1943. — (3) BISCHOFF, *Ber.*, 1888, 21, 1075. — (4) MOUSSERON et NGUYEN PHUOC DU, *P. V. Soc. chim.* (Montpellier), juin 1943. — (5) DERMER et DYSINGER, *J. amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 750. — (6) ULTÉE, *Rec. Pays-Bas*, 1909, 19, 260. — (7) VAN COILLE, *Bl. Soc. Belge*, 1783, 424

(1) HARDING, HAWORTH et PERKIN, *J. Chem. Soc.*, t. 98, p. 1945-1956. — (2) EIJKMANN, *Chem. Weekbl.* (6), p. 699-712; *Chem. Zentr.*, 1909, 11, 2146.

Ces deux actions sont identiques. Un atome de brome est substitué par le radical cyanacétyl, l'autre est enlevé sous forme de BrH créant une double liaison intracyclique. L'emplacement de cette double liaison est encore entre les carbones 2 et 3, en effet l'acide finalement obtenu est l'acide cyclohexène-2 acétique : F. 11°-12°; $\text{Eb}_{11} = 135^\circ\text{-}136^\circ$. Amide, F = 147°-148°.



1 mol./g de cyanacétate d'éthyle est ajouté à une solution de 46 g (2 mol./g) de sodium dans l'alcool absolu. Après chauffage à ébullition on ajoute 1 mol./g de dérivé dibromé. Le tout est chauffé au bain-marie pendant 6 heures. Repris par l'eau, le mélange est extrait à l'éther, lavé au carbonate de soude (B) pour enlever les produits acides, le résidu étheré contenant les produits neutres (A).

(A) Après plusieurs rectifications on obtient la fraction $\text{Eb}_{11} = 200^\circ$ seule retenue, qui après quelques jours laisse déposer des cristaux bien formés. Ceux-ci essorés, lavés et recristallisés dans le benzène sont fusibles à 57°. En effet, ces cristaux correspondent à l'ester (dicyclohexen-2)yl cyanacétate d'éthyle. Un dosage d'azote (KJELDHAL) donne pour $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$, calculé, 5,12; trouvé, 4,95.

Le résidu liquide correspondant à I est recristallisé. Pur, l'ester cyclohexène-2 cyanacétique présente les constantes :

$$\text{Eb}_{11} = 200^\circ \quad d_{20} = 1,070 \quad n_D^{25} = 1,50492$$

(B) Les produits acides après purification sont recristallisés dans le benzène, F = 167°-168°. Ce sont de petites quantités de l'acide cyclohexène-2 cyanacétique (II) qui se forment à côté de l'ester, produit principal. Décarboxylé par chauffage sous pression réduite on obtient le cyclohexène-2-acétonitrile (III).

$$\text{Eb}_{11} = 97^\circ \quad d_{20} = 0,974 \quad n_D^{25} = 1,47743$$

Ce nitrile est traité pendant 36 heures avec deux fois son volume d'alcool à 20 0/0 d'acide sulfurique, le résidu d'extraction est de nouveau mis en contact avec la potasse alcoolique pendant 20 minutes. L'acide qui résulte de cette opération est libéré de son sel par une solution diluée de ClH et extrait à l'éther. Le solvant évaporé on obtient l'acide cyclohexène-2 acétique cristallisé, identique à celui obtenu déjà par EICKMANN (*loc. cit.*) par action du malonate d'éthyle sodé sur le dibromo-1.2 cyclohexane.

Sur quelques réductions par l'isopropylate d'aluminium;

par M. MOUSSERON et M. TRINQUIER.

Le couple alcool isopropylique-isopropylate d'aluminium est particulièrement commode pour effectuer la réduction des cétones (MERWEIN et SCHMIDT, *Zeit f. chem.*, 1940, 54, 266). L'acétone formée par réduction de l'alcool isopropylique est éliminée par lente distillation et dosée par oximation, d'où l'on déduit le taux d'hydrogénation.

L'énol de la pulégone (GRIGNARD et SAVARD, *C. R.*, 1926, 182, 422) ne s'hydrogène pas, la fonction alcool devant être bloquée sous forme d'énolate métallique. Le cyclohexanedione-1.2 et la méthyl-1-cyclohexanedione-3.4 s'hydrogènent respectivement à 40 0/0 et 42 0/0, ce qui semble indiquer qu'un seul carbonyle s'énolise (URION, *C. R.*, 1931, 192, 1662).

La cyclopentanone s'hydrogène à 53 0/0 et on récupère effectivement une partie de cyclopentanol, à côté d'une partie de produits de condensation. Ainsi le noyau pentagonal donne facilement des produits de condensation, ce qu'on peut expliquer selon le schéma :



ce qui est plus facile avec le noyau pentagonal plan, qu'avec le noyau hexagonal multiplanaire :

Voici quelques résultats :

	0/0
Cyclopentanone 2-carbonate d'éthyle	3,5
Cyclohexanone 2-carbonate d'éthyle.....	34
Cyclopentylidène cyclopentanone.....	5,5
Cyclohexylidène cyclohexanone.....	82
Cycloheptylidène-cycloheptanone	25

A côté de la difficulté de réduction du noyau pentagonal intervient ici l'empêchement stérique; nous avons récupéré environ la moitié de cyclopentanone-2 carbonate d'éthyle (le reste étant condensé) et la presque totalité de cyclopentylidène cyclopentanone. L'empêchement stérique paraît également intervenir pour les cétones suivantes :

	0/0
Éthylone cyclohexane	77
Méthyl-1-éthylone-1-cyclohexane.....	94
Cyclohexyl phénylcétone	62
Dicyclohexylcétone	11
Hexaméthylène-1.1-cyclooctanone-2	8,5

Effectivement nous avons récupéré la partie non réduite de cette cétone.

Les cétones halogénées se laissent également réduire, avec arrachement partiel de l'halogène.

	Réduction	Halogène arraché
	0/0	0/0
Chloracétone.....	83	7,5
Chloro-2-cyclohexanone	78	3,5
Bromo 2-cyclohexanone.....	86	30,5
Chloro 2-cyclooctanone	72	6,7
ω -bromo acétovératrone.....	36	0
α -bromocamphre	80	4,5

De plus, la présence de l'halogène demande un chauffage plus prolongé; ainsi, après 2 heures :

	0/0
Cyclohexanone	72,4
Chloro 2-cyclohexanone	59,8
Bromo 2-cyclohexanone.....	57,7

Il est également possible d'effectuer la coupure des disulfures par l'isopropylate d'aluminium; ainsi le *bis*-hydroxy-2-cyclohexyl disulfure, $F = 156^\circ$, conduit à une réduction très lente (25 0/0 après 70 heures de chauffage) avec formation de mono-sulfure et dégagement de SH_2 , selon la réaction déjà formulée (voir communication P. V. Soc. Chim. Montpellier, avril 1943).

Enfin cette méthode permet de vérifier que par action directe du chlore sur la β -tétralone, il y a fixation de l'halogène en position 3, car, par réduction on obtient le chloro-3-tétralol-2 identique à celui isolé après action de ClOH sur le dihydro-1.4-naphtalène.

Quelques amino-alcools alicycliques; par M. MOUSSERON.

Divers amino-2-cyclohexanols ont été préparés par action des iodures d'alcyles sur les amines secondaires déjà isolées (GODCHOT et MOUSSERON, *C. R.*, 1933, 196, 621; GODCHOT, MOUSSERON et GRANGER, 1933, 196, 1511).

	E_b	d_{20}	n_D^{25}	$[\alpha]_{D^{25}}$	$[\alpha]_{D^{20}}$
(Méthyléthyl) amino-2 cyclohexanol.....	100°	0,918	1,4645		
(Méthyl <i>n</i> -propyl) amino 2-cyclohexanol.....	125°	0,915	1,4685		
(Méthyl <i>n</i> -butyl) amino 2-cyclohexanol.....	135°	0,916	1,4686		
(Ethy <i>n</i> -propyl) amino 2-cyclohexanol.....	130°	0,919	1,4599		
(Méthyléthyl) amino 2-méthyl 4-cyclohexanol	115°	0,918	1,4645		
Diméthyl amino 2-cyclohexanol..	95°	0,948	1,4650	+ 41°2	+ 36°5
Diéthyl amino 2-cyclohexanol ...	105°	0,920	1,4593	— 87°1	— 77°1
(Cyclohexylméthyl)amino 2-cyclohexanol chlorhydrate $F. 190^\circ-191^\circ$					

Il faut signaler que les deux amines tertiaires actives n'avaient pu être séparées en antipodes optiques, alors que les amines secondaires leur ayant donné naissance ont pu être scindées par cristallisation de leurs tartrates (GODCHOT et MOUSSERON, *C. R.*, 1933, 196, 621).

Le (cyclohexanyl-2') N-amino-1-cyclohexanol-2 a pris naissance dans l'action du chloro-3-cyclohexène sur l'amino-2-cyclohexanol à 130°; son chlorhydrate, $F = 157^{\circ}$ -158°, est recristallisé dans l'alcool.

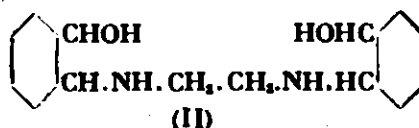
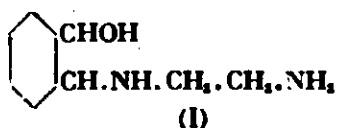
Nous avons en outre traité l'époxy-1.2-cyclohexane par un excès d'éthylène diamine en milieu alcoolique vers 130°; on sépare ainsi par distillation une amine fortement basique $Eb_{11} = 165^{\circ}$, $F = 53^{\circ}$, correspondant à l'(amino-2'-éthyl)-N-amino-1-cyclohexanol-2 (I).

N % trouvé 17,9 calculé 17,7

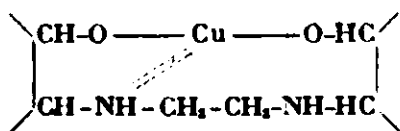
En opérant avec un excès d'époxy-cyclohexane on sépare un composé cristallisé en paillettes, $F. 203^{\circ}$ -204°, correspondant à l'amine secondaire (II) le bis-(hydroxy-2-cyclohexyl)-NN'-diamino-1.2-éthane.

N % trouvé 10,9 calculé 10,9

En poursuivant le fractionnement dans le benzène, on isole après purification des cristaux $F = 87^{\circ}$ -88° ayant la même teneur en azote que le précédent et correspondant à l'isomère de position de II (BRUNEL, *Bull.* (3), 1903, 29, 287; GODCHOT, MOUSSERON et GRANGER, *C. R.*, Soc. savantes, Montpellier, 1936, p. 1265) probablement *d.l.*, alors que $F = 203^{\circ}$ doit être *i.*



Ces trois amines présentent la propriété de fournir des complexes cuivriques avec $\text{SO}_4\text{CuO}_4(\text{HO})_2\text{Cu}$ (GODCHOT et MOUSSERON, *Bull.* (4), 1933, 53, 25), avec 1 Cu pour 1-amine (I), ou 1 Cu pour 2-amine (II); ainsi on aurait :



Dans des conditions identiques, on isole à partir de l'époxy-1.2-cyclopentane et de l'éthylène diamine à 130°, l'(amino-2'-éthyl)-N-amino-1-cyclopentanol-2. $Eb = 150^{\circ}$.

N % trouvé 19,3 calculé 19,4

et à côté un des isomères du bis-(hydroxy-2'-cyclopentyl)-NN'-diamino-1.2-éthane, $F = 170^{\circ}$ -171°.

N % trouvé 12,2 calculé 12,3

Aucune de ces amines ne conduit à un complexe cuivrique, montrant la position spatiale en *trans* de l'hydroxyle et de la fonction amine substituée, conformément à ce qui a été établi pour les bis-(hydroxy-1-cyclanyl-2)-amines (GRANGER, *Th. Sciences*, Montpellier, 1936, p. 148).

Afin de poursuivre l'étude de la structure des amino-cyclohexanols en fonction de la formation de complexes cuivriques, nous avons préparé l'(hydroxy-2'-cyclopentyl)-N-aminocyclohexanol par action de l'amino-2-cyclohexanol sur l'époxy-cyclopentane à 130°; on isole ainsi un des isomères, $F = 104^{\circ}$ -105°.

N % trouvé 6,9 calculé 7,0

par recristallisation dans l'alcool; il ne forme pas de complexe avec le cuivre.

L'(hydroxy-2'-cyclopentyl)-N-(hydroxy-2'-cyclohexyl)-N'-diamino-1.2-éthane a été obtenu par chauffage à 130° de l'époxy-cyclopentane avec l'(amino-2'-éthyl)-N-amino-1-cyclohexanol-2; il se sépare des cristaux peu solubles dans l'alcool, $F = 175^{\circ}$ -176°

N % trouvé 11,5 calculé 11,6

qui donnent facilement un complexe cuivrique (1 mol./g de cuivre par mol./g d'amine).

La différence d'action de ces deux derniers amino-alcools vis-à-vis du cuivre montre les variations dans la distance relative entre les hydroxyles et les fonctions aminées, le complexe cuivrique paraissant posséder la structure précédemment indiquée.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 26 JUIN 1943.

Présidence de M. PRETTE, président.

Méthode rapide de dosage des mélanges benzène-toluène-xylènes.

M. Bernard JACQUET s'est d'abord attaché à critiquer les méthodes actuelles de dosage des mélanges envisagés : en l'occurrence, la méthode Colmann Yeaman d'une part et, d'autre part, la méthode dite des « points milieux », due à FORTEY et YOUNG.

Ce qu'il leur reproche, surtout, c'est la durée de l'analyse. Il préconise alors une méthode très rapide n'exigeant pas plus de quinze minutes, méthode basée sur la constitution de courbes donnant la composition des mélanges, soit en fonction des pourcentages de distillat obtenus à deux températures fixées, soit en fonction des températures auxquelles un pourcentage fixé de distillat est obtenu; ceci sans l'aide de colonnes à rectifier (appareil Kramer-Spilker).

Après avoir appliqué la méthode aux mélanges binaires, il l'applique aux mélanges ternaires benzène-toluène-xylènes (diagrammes à 3 dimensions), puis il envisage son emploi comme méthode de dosage des benzols industriels.

Dans tous les cas, la méthode donne d'excellents résultats permettant, entre autre, de retrouver 1 0/0 de toluène dans 99 0/0 de benzène, par exemple.

Sur les matières colorantes azolques de la 4-hydroxyquinaldine (2-méthyl-4-hydroxyquinoléine),

par MM. André MEYER et SILBERSTEIN.

Comme suite à de précédentes recherches (André MEYER et M^{lle} M. MAURIN, *C. R.*, t. 200, p. 1824; M. MAURIN, *Ann. Chim.* (II), 1935, 4, 301-363; A. MEYER et H. DRUTEL, *C. R.*, t. 204, p. 1824; 1937, 205, 148, 344 et 462; 1938, 207, 963; MM. André MEYER et SILBERSTEIN ont préparé un certain nombre de colorants azolques de la 4-hydroxyquinaldine, afin de les comparer avec les azolques de la 2,4-dihydroxyquinoléine et de l'homophthalimide (A. MEYER et VITTENET, *Ann. Chim.*, (10), 1932, 17, 271-411) et les divers quinoléinols (COURTOT et HARTMAN, *C. R.*, 1932, 194, 1949; HARTMAN, *Thèses*, Nancy, 1932). On sait, d'après ces derniers auteurs, que la 4-hydroxyquinoléine ne copule pas avec les diazotiques.

MM. MEYER et SILBERSTEIN ont préparé les azolques de la p-nitraniline, de l' α - et de la β -naphtylamine, et étudié les propriétés tinctoriales des colorants acides dérivant des acides sulfanilique, naphthionique, amido G et amido R. Sauf ce dernier qui fournit un bel écarlate, les autres colorants sont assez ternes et de nuances rabattues. Leurs teintures sur laine ne sont pas chromatables, ce qui confirme la règle de COURTOT et HARTMAN.

Les colorants substantifs dérivent des tétrazos de benzidine, tolidine et dianisidine, combinés avec 1 mol. d'hydroxyquinaldine et 1 mol. d'acide naphthionique, G, H, J, Gamma, Neville-Winther, salicylique. L'examen des propriétés tinctoriales de la trentaine de colorants obtenus permet de conclure que le noyau quinaldinique apporte en général un affaiblissement des nuances et des tonalités ternes. L'hydroxyquinaldine ne tire pas sur mordant de chrome.

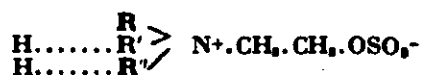
Sur les sulfates de diols.

M. J. LICHTENBERGER et R. KIRCHER exposent ce qui suit :

Les travaux antérieurs de MM. J. LICHTENBERGER et R. LICHTENBERGER (*Bull.*, 1942, 9, 705 et 879 et R. LICHTENBERGER, *Thèse Lyon*, 1943) ont montré que certains sulfates neutres cycliques de diols β peuvent s'obtenir par action directe d'oléum sur le diol, ou par pyrogénéation sous pression réduite des sels de baryum des disulfates diacides de ces sels.

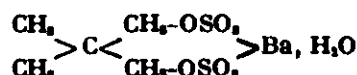
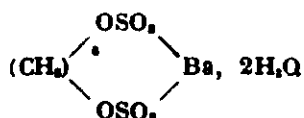
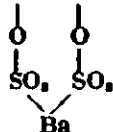
Ce dernier mode d'obtention a permis de préparer des quantités suffisantes de sulfate neutre du glycol, dont on ne connaissait jusqu'ici que les constantes physiques (BAKER et FIELD, *J. Chem. Soc. London*, 1932, p. 86) et de l'engager en

réaction sur l'ammoniac et les amines primaires, secondaires et tertiaires (monobutylamine, pipéridine, pyridine, triméthylamine et hexaméthylène tétramine); dans les divers cas envisagés, le sulfate de glycol s'est comporté de façon absolument comparable aux sulfates neutres des diols β antérieurement étudiés. Il a fourni des sels d'ammoniums internes de la forme :



que l'hydrolyse chlorhydrique scinde en aminoalcool correspondant; en particulier la triméthylamine a ainsi conduit au sulfate de choline bien connu et à la choline elle-même.

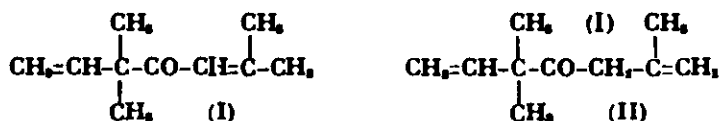
Par ailleurs, les deux méthodes de sulfatation précitées ont été appliquées à d'autres diols (butane diol-2.3, hexane diol-1.6, diméthyl-2.2, propane diol-1.3); elles ont jusqu'ici conduit à l'isolement, sous forme de sel de baryum, des disulfates acides correspondants :



Enfin, l'attitude du sulfate de butane diol-1.3 vis-à-vis du benzène dans une réaction de FRIEDEL et CRAFTS a été examinée, et a conduit à un mélange huileux d'hydrocarbures à points d'ébullition élevés; les espèces chimiques définies retirées jusqu'ici de ce mélange sont : le phényl-2 butane (Rt 28 0/0) et le diphenyl-2.3 butane (Rt 9 0/0); on pourrait, en fait, s'attendre à l'obtention du diphenyl-1.3 butane, et on peut supposer que celui-ci s'est formé intermédiairement, et s'est transposé sous l'influence du chlorure d'aluminium vers une forme plus symétrique. Comparativement, dans une réaction de GRIGNARD vis-à-vis du bromure de phénylmagnésium, ce même sulfate a fourni le phényl-3 butanol-1 (sous forme de sulfate acide), à côté de quantités négligeables d'hydrocarbures.

Synthèse et cyclisation de l'artémisiacétone.

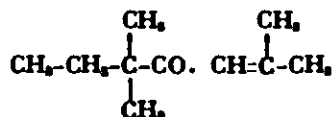
MM. J. COLONGE et P. DUMONT, en essayant d'appliquer leur procédé de préparation des cétones diéthyléniques (*Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 880) à la synthèse de l'isoartémisiacétone (I)



par action du chlorure de diméthylvinylacétyle sur l'isobutylène, ont obtenu une petite quantité d'artémisiacétone (II) caractérisée par ses constantes physiques et par sa semicarbazone, à côté d'une quantité importante d'une cétone isomère qui paraît appartenir à la série cyclohexanique.

D'après ses constantes physiques et son unique produit de dégradation oxydante, l'acide diméthylmalonique, cette cétone serait la tétraméthyl-1.1.4.4-cyclohexène-2-one-6; elle fournit une semicarbazone fondant à 230° en dégageant une odeur de violette.

Par contre, le chlorure de diméthyléthylacétyle réagit normalement sur l'isobutylène pour donner, avec un rendement de 57 0/0 de la théorie, la dihydroisoartémisiacétone :



Par hydrogénation, cette dernière cétone conduit à la tétrahydroartémisiacétone identique à celle obtenue synthétiquement par RUZICKA, REICHSTEIN et PULVER (*Helv. Chim. Acta*, 1936, 19, 646).

Le phénomène de cyclisation signalé ci-dessus ne peut surprendre, si l'on admet que dans l'isoartémisiacétone (I) il existe deux liaisons éthyléniques en position 1.1 et 4.4, comme dans le tétraméthyl-1.1.4.4-cyclohexène-2-one-6, acide tétraméthyl-

nique, etc.), et que ces derniers se cyclent sous l'action des acides, en donnant composés des cyclohexaniques.

Les auteurs essaient de généraliser cette réaction :

Artémisiacétone (régénérée de sa semicarbazone) : $E_{\text{max}} = 182^\circ$; $d_4^{14} = 0,882$; $n_D^{14} = 1,4699$; semicarbazone, F. 96° .

Dihydroisoartémisiacétone : $E_{\text{max}} = 180^\circ$; $d_4^{15} = 0,856$; $n_D^{15} = 1,4524$.

Tétrahydroartémisiacétone (par hydrogénation de la précédente) : $E_{\text{max}} = 178^\circ$; $d_4^{19} = 0,829$; $n_D^{19} = 1,4231$; semicarbazone, F. 139° .

Tétraméthyl-1.1.4.4 cyclohexène-2 one-5 (régénérée de sa semicarbazone) : $E_{\text{max}} = 200^\circ$; $d_4^{17} = 0,916$; $n_D^{17} = 1,4795$; semicarbazone, F. 230° .

Sur le dosage direct de la dicyandiamide en présence de grandes quantités de thiourée;
par R. PERROT et M. ANSART.

La recherche et le dosage de la dicyandiamide à côté de l'urée, de la cyanamide, ou plus généralement dans les engrais, ont fait l'objet de nombreux travaux. Il n'en a pas été de même, en ce qui concerne la détection de cette substance à côté de la thiourée.

BUCHANAM a indiqué un mode opératoire, permettant cette recherche qualitative, qui consiste à désulfurer la thiourée par le nitrate d'argent en milieu ammoniacal. Il se forme un précipité de Ag_2S et Ag_2NCN , alors que la dicyandiamide reste en solution, et peut être précipitée à son tour sous forme de dérivé argentique par addition d'acide nitrique.

Les auteurs ont étudié les conditions opératoires qui permettent d'appliquer cette réaction au dosage direct de la dicyandiamide dans des mélanges riches en thiourée, par pesée de son dérivé monoargentique. Il convient essentiellement d'opérer en solution concentrée et d'éviter une élévation de température pendant la désulfuration de la thiourée, qui est effectuée sous bonne agitation. Tant que tout le soufre de la thiourée n'a pas précipité sous forme de Ag_2S , la liqueur contient de la cyanamide libre qui se polymérise partiellement dans le milieu alcalin, et d'autant plus que la température est plus élevée.

En effet, si on pratique la désulfuration entre 20° et 30°C ., on observe, même en partant de thiourée pure, la formation, lors de la neutralisation à 0°C ., d'un dépôt cristallin de $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{N}_2$, correspondant à 2 ou 3 0/0 de dicyandiamide.

Ce chiffre est ramené à 1 0/0 en désulfurant à 20° et à 0,5 à 15°C .

En opérant à des concentrations et températures déterminées, il est possible d'établir un facteur de correction pour cette température.

Le pourcentage réel de dicyandiamide peut être aisément et rapidement déterminé à 0,5 unité près.

MEMOIRES PRÉSENTES A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 18. — Contribution à la chimie du cyclohexylbenzène; par BUU-HOI et Paul CAGNIANT et en partie avec Ch. MENTZER (20.4.43).

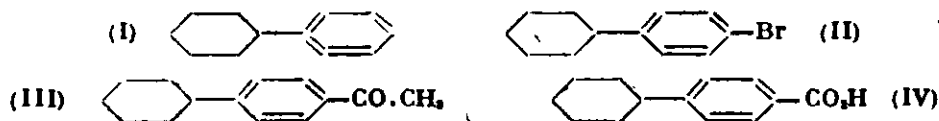
Les auteurs décrivent la synthèse d'un grand nombre de substances appartenant à diverses classes de composés organiques, à partir du cyclohexylbenzène employé comme matière première. La présence dans ces molécules du radical cyclohexyle entraîne l'apparition de propriétés chimiques et physiques intéressantes, qui rapprochent ce radical de l'isopropyle, du tertibutyle, ou d'autres radicaux fortement ramifiés.

Les recherches déjà anciennes de Kursanoff (1), celles plus récentes de D. Bodroux (2) sur la condensation des éthers halogénés du cyclohexanol, ou du cyclohexène lui-même avec les carbures aromatiques, ont mis entre les mains du chimiste un grand nombre de substances possédant en leur molécule un ou plusieurs groupements cyclohexyle. Parmi ces corps, le cyclohexylbenzène (I) nous semble présenter un très gros intérêt du point de vue théorique aussi bien que du point de vue de la chimie préparative. Tout d'abord, ce corps extrêmement facile à obtenir en grandes quantités par condensation du cyclohexène avec le benzène au moyen d'acide sulfurique employé comme catalyseur, constitue une matière première commode pour accéder à des composés de toutes classes, auxquels la présence du radical cyclohexyle pourrait conférer des qualités intéressantes (odeur, propriétés pharmacodynamiques, pouvoir lubrifiant ou plastifiant, etc.). Ensuite, le cyclohexylbenzène n'est pas autre chose qu'un hexahydro-diphényle, et l'on sait l'intérêt que chimistes et physiciens attachent au diphényle et à ses dérivés, en raison de l'existence dans cette catégorie de corps, d'un grand nombre de substances dont l'activité optique ne peut s'expliquer que par des restrictions dans le postulat basique de la libre rotation des liaisons C-C (3). Le présent travail a pour but de répondre dans la mesure du possible, aux deux grandes questions suivantes :

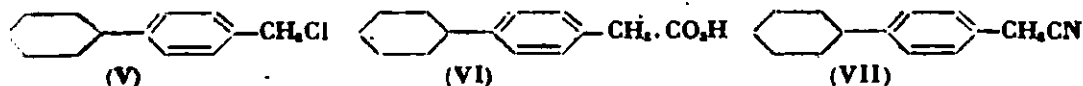
a) Le cyclohexylbenzène constitue-t-il une matière première commode pour la synthèse de composés polynucléaires? (une étude effectuée sur ce thème a déjà fait l'objet d'une note aux comptes-rendus (4));

b) Quelles sont les modifications que la présence d'un ou de plusieurs radicaux C_6H_{11} apportent aux propriétés physiques, à la réactivité chimique, et à la solidité des liaisons d'une molécule donnée? (une étude semblable a déjà été abordée avec quelque succès par nous-mêmes dans le cas du radical tertibutyle (5).)

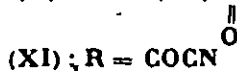
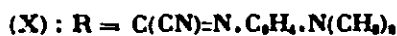
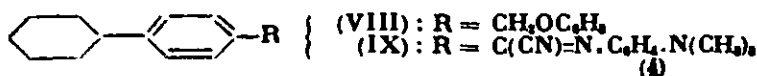
Un certain nombre de dérivés du cyclohexylbenzène ont déjà été décrits dans la littérature. C'est ainsi, par exemple, que Mayes et Turner (6) ont décrit le dérivé parabromé (II), le dérivé para-acétylé (III) qui leur a fourni par oxydation l'acide



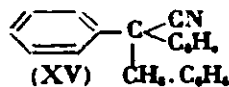
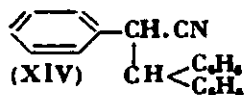
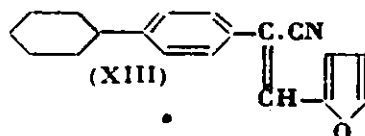
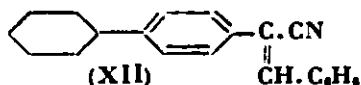
p-cyclohexyl-benzolque (IV). Basford (7), à son tour, reprend l'étude de ces mêmes composés, puis prépare la *p*-cyclohexyl-benzophénone; Neunhoffer publie une étude sur le même sujet (8); enfin, Bodroux et Thomassin (9) préparent le dérivé chlorométhylé (V) (déjà connu de von Braun (10)) qui leur permet d'obtenir



l'aldéhyde *p*-cyclohexylbenzolque, et l'acide *p*-cyclohexyl-phénylacétique (VI). Au cours de ce travail, nous avons obtenu ce dernier corps en saponifiant le *p*-cyclohexyl-phénylacétonitrile (VII), que nous avons préparé pour la première fois en condensant (V) avec le cyanure de potassium. Le chlorométhylé (V) est très

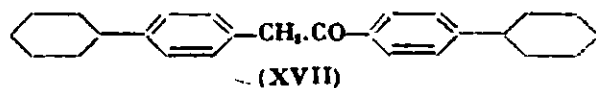
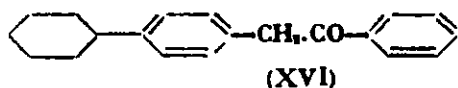


réactif, car lorsqu'on opère cette réaction dans l'alcool, on obtient, à côté de (VII), une grosse quantité de *p*-cyclohexylbenzyl-éthoxyde (VIII). Le nitrile (VII) réagit sur la *p*-nitrosodiméthyl-aniline en présence d'un trace d'alcali pour donner l'azométhine (IX); lorsque l'on effectue cette réaction à chaud, on obtient très peu d'azométhine, et surtout la nitrone correspondante (X), ce qui est tout à fait en accord avec les travaux de nombreux auteurs sur le mécanisme de la condensation des dérivés nitrosés avec les corps à groupements méthyléniques actifs (11). L'azométhine (IX) est très facilement hydrolysée par l'acide sulfurique dilué chaud en cyanure de *p*-cyclohexylbenzoyl (XI) qui, à son tour, peut subir l'hydrolyse alcaline, fournissant l'acide *p*-cyclohexylbenzoïque (IV), avec de très mauvais rendements, il est vrai. Le fait que le nitrile (VII) possède dans sa molécule un groupe méthylène actif est également montré par la possibilité de condenser ce corps avec les aldéhydes aromatiques (benzaldehyde) ou le furfural en présence d'éthylate de Na. On obtient ainsi avec la plus grande facilité, dans le premier cas, le nitrile α -*p*-cyclohexylphényl-cinnamique (XII), dans le second cas, le nitrile

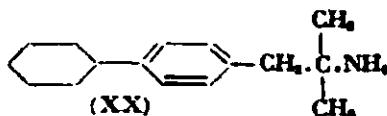
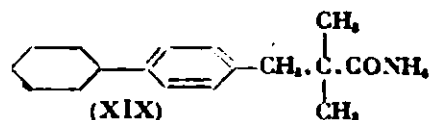
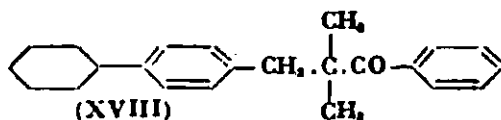


α -*p*-cyclohexylphényl-furfurylacrylique (XIII). Ces deux corps sont caractérisés par leur inertie absolue vis-à-vis de la potasse alcoolique; toutefois, leur constitution est démontrée par le fait que (XII), par exemple, peut réagir avec le benzène en présence de Cl_2Al : la double liaison fixe une molécule de ce carbure, mais, chose remarquable, la combinaison ainsi obtenue perd son radical cyclohexyle, qui est « accepté » par une seconde molécule de benzène, de sorte qu'on obtient finalement du cyclohexylbenzène et un mélange de (XIV) et de (XV). Un pareil transport de radical d'une molécule à une autre est chose courante dans la série tertio-butyl-lique (5), mais il ne semble pas, à notre connaissance, qu'on l'ait signalé dans le cas du radical cyclohexyle. Le mélange des nitriles (XIV) et (XV) se laisse facilement hydrolyser par l'acide sulfurique à 90 0/0 en un mélange également amorphe et irrésoluble des deux amides correspondantes.

Le chlorure de l'acide *p*-cyclohexyl-phénylacétique (VI), traité par Cl_2Al en solution benzénique, donne lieu également à un phénomène de transport: on obtient en effet du cyclohexylbenzène, de la désoxybenzoïne ordinaire, et seulement une faible proportion de *p*-cyclohexyl-désoxybenzoïne (XVI). Au contraire, en

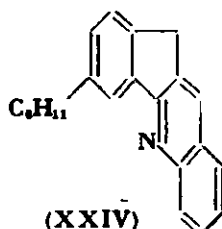
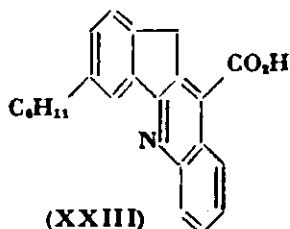
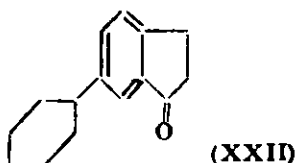
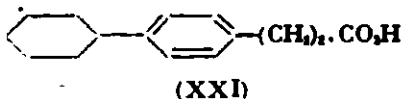


milieu nitrobenzénique, il se condense facilement avec le cyclohexylbenzène pour donner la γ , γ' -dicyclohexyl-désoxybenzoïne (XVII); dans ce cas, on n'a pas observé de coupure des radicaux cyclohexyles. Les deux cétones (XVI) et (XVII) sont tout à fait peu réactives: par exemple, après 24 heures d'ébullition avec l'isatine en solution alcoolique alcaline, (XVII) n'a fourni que des traces de l'acide cinchoninique correspondant. Au cours d'une série de recherches sur les relations entre l'activité physiologique et la structure moléculaire des ω -phényléthylamines (12), nous avons pu observer en collaboration avec Ch. Mentzer, que les ω -phényléthylamines α , α -disubstituées sont particulièrement intéressantes. Au cours du présent travail nous avons condensé le chlorure de *p*-cyclohexylbenzyle (V) avec l'isopropylphényl-cétone sodée par NH_2Na ; la cétone (XVIII) ainsi obtenue, traitée à



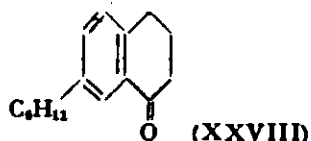
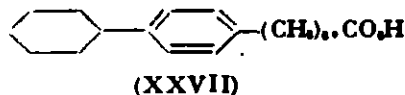
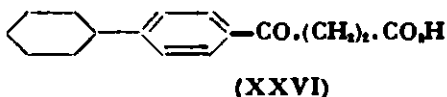
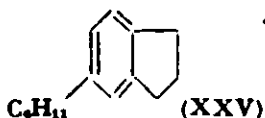
nouveau par l'amidure de Na, se scinde aisément en amide (XIX), lequel, traité par l'hypobromite de Na en milieu alcalin, se transforme en isocyanate de para-cyclohexyl- α,α -diméthyl-phényléthyle $C_6H_{11}-C_6H_4-CH_2-C(CH_3)_2-N=C=O$. Cet isocyanate est hydrolysé (Ch. Mentzer) par ClH concentré en chlorhydrate de l'amine (XX), qui, par ailleurs, ne semble pas posséder de pouvoir anesthésique local. En tout cas, alors que la plupart des molécules α,α -disubstituées sont assez rebelles à la cristallisation, les dérivés équivalents du cyclohexylbenzène sont très bien cristallisés: par exemple, l'amine (XX) est solide, et bien cristallisée ainsi que ses dérivés: picrate, chlorhydrate, dérivé benzoylé, etc.

Le dérivé chlorométhylé (V) se condense avec de très bons rendements avec le malonate d'éthyle sodé, ce qui fournit après les stades habituels, l'acide ω -*p*-cyclohexyl-phénylpropionique (XXI). Le chlorure de cet acide engendre par cyclisation

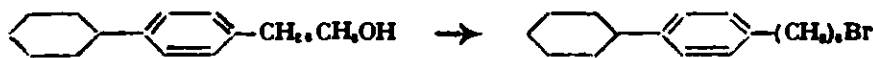


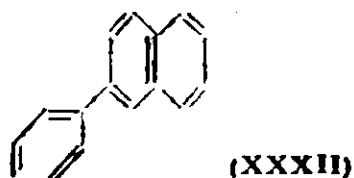
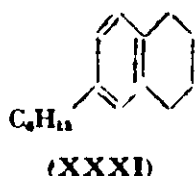
la 6-cyclohexyl-1-indanone (XXII) (la réaction ayant été effectuée au sein du benzène en présence de Cl_2Al), il y a eu partiellement transport du radical cyclohexylo sur le benzène, avec formation d'un peu de cyclohexylbenzène et d' α -indanone). La cétone (XXII) est remarquablement bien cristallisée, et est très réactive: elle fournit en effet très facilement une semicarbazone, et réagit avec l'isatine en milieu potassique pour donner l'acide 3-cyclohexyl-5-aza-6.7-benzofluorène-8-carboxylique (XXIII), qui engendre par perte de CO_2 , le 3-cyclohexyl-5-aza-6.7-benzofluorène (XXIV). Elle fournit, en outre, par réduction selon la méthode de Clemmensen, le 6-cyclohexyl-indane (XXV) sous la forme d'un liquide incolore, tout à fait fluide et stable.

Le cyclohexylbenzène se condense assez facilement avec l'anhydride succinique au sein du nitrobenzène pour donner l'acide β -*p*-cyclohexylbenzoyl-propionique (XXVI), qui se laisse assez difficilement réduire par la méthode de Clemmensen

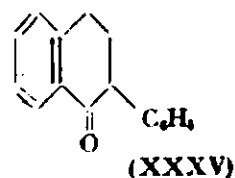
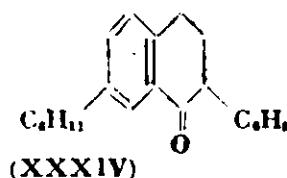
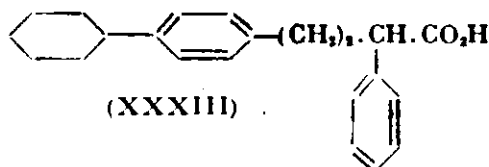


à l'acide γ -*p*-cyclohexyl-phénylbutyrique (XXVII). Cet acide donne un chlorure qui, traité par Cl_2Al au sein du benzène, a donné lieu aux mêmes phénomènes de transport déjà observés ci-dessus: il se forme en effet dans cette réaction du cyclohexylbenzène et de la tétralone- α ordinaire à côté de la 7-cyclohexyl-1-tétralone (XXVIII). Ce dernier corps a été synthétisé d'une autre façon: le *p*-bromocyclohexylbenzène (II) fournit un dérivé organomagnésien qui réagit avec l'oxyde d'éthylène pour engendrer l'alcool *p*-cyclohexyl-phényléthylrique (XXIX). L'éther bromhydrique de cet alcool (XXX) donne par synthèse malonique habituelle l'acide (XXVII) déjà décrit plus haut. La 7-cyclohexyl-1-tétralone, à l'encontre

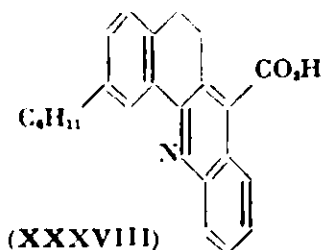
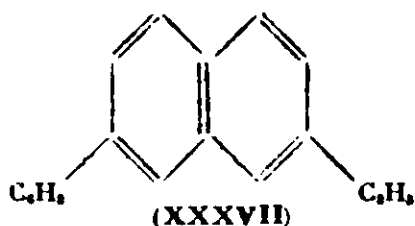
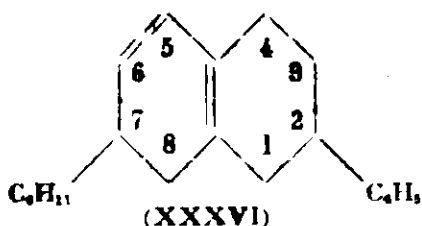




de son homologue inférieur, la 6-cyclohexyl-1-indanone, n'est pas isolable à l'état cristallisé. C'est là un fait que nous avons déjà remarqué à propos d'autres couples tétralone-indanone, et que nous avons essayé d'expliquer en admettant que les tétralones envisagées sont en réalité des mélanges de plusieurs isomères (13), alors que les indanones correspondantes correspondraient à une structure unique (XXVIII) se laisse réduire selon Clemmensen en β -ar-cyclohexyl-tétraline (XXXI). Ce corps est probablement l'un des constituants des mélanges de cyclohexyltétralines que divers auteurs (Bodroux (2), Pokrowskaja et Stepanzewa (14) ont pu préparer en condensant le cyclohexène avec la tétraline. Sa constitution est fixée par la déshydrogénation au moyen de sélénium, fournissant avec d'excellents rendements, le β -phényl-naphtalène connu depuis longtemps. C'est là une méthode particulièrement commode pour préparer (XXXII), la plupart des méthodes préconisées actuellement pour préparer le β -phényl-naphtalène étant assez laborieuses (15).

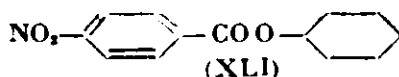
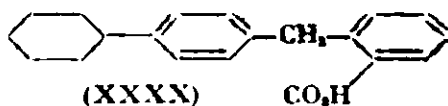
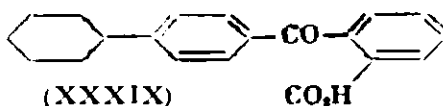


En condensant le bromure (XXX) avec le phénylmalonate d'éthyle, on obtient l'acide γ -p-cyclohexylphényl- α -phénylbutyrique (XXXIII), dont le chlorure est cyclisable en 2-phényl-7-cyclohexyl-1-tétralone (XXXIV) (la cyclisation ayant été effectuée par Cl_2Al au sein du benzène, on obtient également du cyclohexylbenzène et de la 2-phényl-1-tétralone (XXXV). La cétone (XXXIV) a pu être réduite selon la méthode de Clemmensen en 7-cyclohexyl-2-phényltétraline (XXXVI), dont la constitution est fixée par sa déshydrogénation au moyen du



sélénium en 2,7-diphényl-naphtalène (XXXVII) identique à celui récemment préparé selon une autre méthode par Hey et Lawton (16). Enfin, notons que la cétone (XXVIII) se condense aisément avec l'isatine en milieu alcalin pour donner naissance à l'acide 2-cyclohexyl-12-aza-benranthracène-7-carbonique (XXXVIII).

De même qu'avec l'anhydrique succinique, le cyclohexylbenzène peut être condensé facilement avec l'anhydride phthalique. On obtient ainsi l'acide 2-p-



cyclohexylbenzoyl-benzoïque (XXXIX). Ce corps est facilement réduit par la poudre de zinc et l'ammoniaque en acide 2-p-cyclohexylbenzylbenzoïque (LX).

Il résulte de toute cette étude que nous venons de faire, que le cyclohexylbenzène se prête admirablement à la synthèse organique tout comme le toluène ou d'autres homologues du benzène; les composés qui prennent naissance sont en général doués d'une grande faculté de cristallisation et d'une assez grande solubilité dans les solvants organiques usuels; enfin, la présence d'un radical cyclohexyle dans une molécule organique lui confère une grande fragilité vis-à-vis des chlorures métalliques, fait qui est à rapprocher de ce que l'on observe dans le cas des substances possédant le radical tertiobutyle ou le radical isopropyle. Notons pour terminer que le radical cyclohexyle semble posséder également des propriétés physiologiques remarquables, car le paranitrobenzoate de cyclohexyle (XLI) que nous avons préparé pour la première fois est doué de propriétés antipneumococciques remarquables, ainsi que d'un pouvoir inhibiteur considérable de la croissance du bacille de la tube culose.

D'autres séries de recherches analogues à celles-ci sont en cours sur les mêmes thèmes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Préparation du cyclohexylbenzène.* — On emploie la technique à l'acide sulfurique préconisée par « Organic Syntheses » (tome 19, page 36), mais on ne refroidit pas le mélange réactionnel, qui s'échauffe jusqu'à 60°. Après le traitement indiqué, on recueille : 250 g de cyclohexylbenzène $E_b = 115^\circ$, $E_m = 120^\circ-122^\circ$, puis 50 g de dicyclohexylbenzène $E_b = 192^\circ-195^\circ$.

2° *Condensation du cyclohexylbenzène avec l'anhydride phthalique.* — 15 g de cyclohexylbenzène et 10 g d'anhydride phthalique sont dissous dans 150 cm³ de benzène. On refroidit le mélange dans l'eau glacée et ajoute peu à peu 20 g de Cl_3Al pulvérisé finement. On laisse une nuit à température ordinaire et fait le vide pendant 3 heures puis décompose par la glace chlorhydrique. La couche organique est lavée à fond à l'eau, et extraite plusieurs fois avec de petites portions de solution de CO_2Na_2 à 10 0/0. On acidifie les extraits alcalins avec ClH , essore l'acide précipité et le cristallise dans un mélange de ligroïne et de toluène. On obtient ainsi de fins cristaux F. $179^\circ-180^\circ$, se dissolvant dans l'acide sulfurique pur en jaune orangé. C'est l'acide (XXXIX).

$C_{12}H_{18}O_2$ Trouvé C 77,61 H 6,70 Calculé C 77,9 H 6,50

3° *Acide 2-p-cyclohexylbenzyl-benzolique (IL).* — 10 g de l'acide cétonique précédent sont chauffés avec un mélange de 45 g de zinc en poudre (activé par 15 cm³ d'une solution saturée en SO_4Cu), 125 cm³ d'ammoniaque concentrée, 125 cm³ d'eau et 30 cm³ de lessive de soude concentrée, au bain-marie pendant 24 heures. On filtre, acidifie fortement le filtrat d'une part, le résidu de l'autre par ClH pur, épuise à fond les deux parties avec de l'éther, sèche la solution étherée sur SO_4Mg et évapore l'éther : il reste une huile incolore, visqueuse, qui cristallise par addition de benzène. On recristallise dans ce solvant. F = 137° .

$C_{20}H_{26}O_2$ Trouvé C 81,51 H 7,60 Calculé C 81,63 H 7,48

4° *Acide β -p-cyclohexylbenzoyl-propionique (XXVI).* — 20 g de cyclohexylbenzène et 12,5 g d'anhydride succinique sont dissous dans 100 g de nitrobenzène; la solution est refroidie à 0° , puis en l'espace d'une heure, on ajoute 20 g de Cl_3Al , puis laisse 48 heures à température ordinaire. On fait le vide 1 heure, décompose par la glace chlorhydrique, entraîne à la vapeur le nitrobenzène et le carbure en excès, dissout la masse obtenue dans une solution de CO_2Na_2 , et filtre à chaud : par refroidissement, le sel de Na de l'acide cherché cristallise en larges paillettes. Après acidification, on obtient l'acide libre qu'on essore, lave et sèche; après cristallisation du benzène où le produit se dissout peu à froid, on a des aiguilles incolores F = 134° , se colorant en jaune pâle par l'acide sulfurique.

$C_{18}H_{24}O_4$ Trouvé C 73,86 H 7,76 Calculé C 73,84 H 7,69

5° *Acide γ -p-cyclohexyl-phénylbutyrique (XXVII).* — La réduction de l'acide précédent se fait comme d'habitude (méthode de Clemmensen modifiée par Martin). Durée de chauffe : 4 jours. Après le traitement habituel, on a l'acide cherché $E_b = 240^\circ$, cristallisant du mélange benzène+ligroïne en aiguilles prismatiques F = 47° , restant facilement en surfusion.

$C_{18}H_{26}O_2$ Trouvé C 77,91 H 9,07 Calculé C 78,05 H 8,94

Le chlorure d'acide (obtenu par $SOCl_2$) est un liquide visqueux $E_b = 185^\circ-190^\circ$; l'amide, obtenu à partir de ce chlorure et de l'ammoniaque concentrée, cristallise du benzène (où il est peu soluble) en aiguilles feutrées. F = 128° .

$C_{18}H_{26}ON$ Trouvé N 5,85 Calculé N 5,70

6° 7-cyclohexyl-1-tétralone (XXVIII). — 6 g du chlorure d'acide précédent dissous dans 60 cm³ de benzène refroidi à 0° sont additionnés de 5 g de Cl₂Al en poudre fine; on laisse reposer la nuit à température ordinaire, fait le vide 15 minutes, décompose et traite comme d'ordinaire. A la distillation, on recueille vers 110°-150°, sous 15 mm, 3 g d'un mélange de cyclohexylbenzène et de tétralone caractérisée par sa semicarbazone; vers 213°-215° sous 16 mm, on a une fraction qui, rectifiée, distille vers 222°-224° sous 21 mm: c'est la cétone cherchée (3 g), qui se présente sous forme d'un liquide très visqueux, faiblement jaunâtre.

C₁₁H₁₆O Trouvé C 83,92 H 8,77 Calculé C 84,21 H 8,77

La semicarbazone (obtenue après 12 heures de contact) cristallise de l'alcool en aiguilles brillantes, rougissant par la chaleur, F = 270°-271° (avec décomposition).

7° β-ar.-cyclohexyl-tétraline (XXXI). — On a réduit la cétone ci-dessus pendant 3 jours selon Clemmensen-Martin. Liquide huileux E_b = 192°-195°.

C₁₁H₁₈ Trouvé C 89,57 H 10,28 Calculé C 89,71 H 10,50

8° β-phényl-naphtalène (XXXII). — Le corps précédent est chauffé avec le poids théorique de sélénium à 335°-340° pendant 15 heures, on reprend à l'éther, lave à la soude aqueuse diluée, puis à l'eau, sèche sur SO₂Mg, et chasse le solvant. A la distillation, on obtient avec des rendements très bons le corps cherché E_b: 180°-185°, cristallisant de l'alcool (très peu soluble) en paillettes lustrées F. = 101° (Hey et Lawton indiquent 101°-102°).

9° Acide 2-cyclohexyl-12-aza-benzanthracène-7-carbonique (XXXVIII). — Des quantités équimoléculaires de cétone (XXVIII) et d'isatine sont chauffées dans le minimum d'alcool avec trois molécules de KOH (dissoutes dans un peu d'eau) au bain-marie pendant 24 heures. On dilue le produit de la réaction à l'eau, épuise l'insoluble à l'éther, et acidifie la couche aqueuse: il se fait un précipité jaune clair insoluble dans l'acide acétique. On l'essore, le lave à fond à l'eau, et l'épuise plusieurs fois à l'alcool bouillant. Le résidu obtenu est presque incolore et se décompose progressivement par chauffage.

C₂₂H₂₀O₄N Trouvé N 4,2 Calculé N 3,9

Par distillation sous haut vide, il y a départ d'eau et obtention d'une résine jaune, fournissant un picrate jaune très peu soluble dans l'alcool. Malheureusement, la purification du corps ainsi obtenu n'a pu être réalisée complètement.

10° Alcool p-cyclohexyl-phényléthylrique (XXIX). — Le p-bromocyclohexylbenzène (II) a été préparé avec de bons rendements selon les indications de Bodroux, par action du brome sur le cyclohexylbenzène E_b = 158°. 145 g de ce dérivé bromé sont dissous dans 500 cm³ d'éther anhydre, et la solution obtenue est ajoutée peu à peu à 14,5 g de Mg activé par un petit cristal d'iode. L'opération dure 4 heures; on chauffe ensuite une heure, laisse refroidir jusqu'à -10° au moyen d'un mélange glace + sel, et ajoute alors goutte à goutte 30 g d'oxyde d'éthylène en solution dans 30 cm³ d'éther anhydre: la réaction est assez violente; on agite de temps en temps, laisse reposer une nuit à température ordinaire, et chasse ensuite l'éther vers 60°-70° pendant trois heures. On décompose par la glace chlorhydrique, reprend à l'éther, lave la solution étherée à l'eau, puis avec une solution de CO₂Na₂, enfin à l'eau, sèche sur SO₂Mg et chasse le solvant. A la distillation, il passe 30 g de cyclohexylbenzène, puis 50 g de l'alcool cherché: c'est un liquide incolore, sirupeux, d'odeur faible et agréable, F₁₁ = 190°-195°.

C₁₁H₁₆O Trouvé C 82,10 H 9,95 Calculé C 82,35 H 9,80

La phényluréthane s'obtient facilement en mélangeant des quantités égales d'isocyanate de phényle et de l'alcool précédent: après quelques heures de contact à l'abri de l'humidité, tout se prend en masse: on pulvérise cette masse avec du benzène, essore, lave à fond au benzène, et recristallise le produit dans le méthanol où il est peu soluble à froid, très soluble à chaud; touffes de belles aiguilles trapues F = 100°.

C₂₁H₁₈O₂N Trouvé N 4,26 Calculé N 4,33

11° Ether bromhydrique (XXX) de l'alcool précédent. — 50 g de l'alcool (XXIX) en solution dans 100 g de chloroforme sont additionnés de 28 g de PBr₃ dissous dans 30 cm³ de chloroforme; on chauffe 30 minutes au bain-marie après avoir abandonné le mélange 6 heures à température ordinaire; on décompose par la glace, lave à l'eau la couche organique, puis à la soude aqueuse diluée, enfin à l'eau, sèche sur SO₂Mg et chasse le solvant. A la distillation, le bromure cherché passe sous 14 mm à 188°-190° (poids obtenu: 30 g); liquide d'odeur faible, aromatique, de consistance assez fluide.

C₁₁H₁₁Br Trouvé Br 29,52 Calculé Br 29,9

12° *Synthèse malonique de l'acide (XXVII)*. — 18 g de malonate d'éthyle sont sodés par 2,3 g de Na dans 25 cm³ d'alcool absolu; on ajoute ensuite 27 g de bromure précédent, chauffe 6 heures, verse dans l'eau après refroidissement, et traite comme d'ordinaire. On obtient 20 g de ω -p-cyclohexylphényléthyl-malonate d'éthyle sous forme d'un liquide visqueux incolore $E_{1,1} = 245^{\circ}$ -248°.

Par saponification au moyen de potasse alcoolique (2 heures au reflux), on obtient l'acide ω -p-cyclohexylphényléthyl-malonique, dont le sel de Na est soluble à chaud dans l'alcool et peu soluble dans l'eau froide; par cristallisation d'un mélange alcool-benzène, on obtient des aiguilles fines fondant à 175° avec perte de CO₂. En distillant le résidu de la décarboxylation, on retombe sur l'acide (XXVII) déjà préparé $E_{1,1} = 234^{\circ}$ -236°.

13° *Acide γ -p-cyclohexylphényl- α -phényl-butyrique (XXXIII)*. — 10 g de phényl-malonate d'éthyle sont dissous dans un mélange de 50 cm³ de xylène et 1 g de Na pulvérisé et on chauffe à reflux jusqu'à disparition du sodium (1 heure environ); on ajoute ensuite 10 g de bromure (XXX) après refroidissement, et chauffe encore 24 heures au reflux. Après le traitement habituel, on obtient 8 g d'un liquide visqueux $E_{1,1} = 245^{\circ}$ -255°: c'est le malonate cherché, qu'on saponifie par chauffage au reflux pendant 10 heures, avec la potasse alcoolique en excès. L'acide malonique est facilement décarboxylé en acide (XXXIII), liquide très visqueux $E_{1,1} = 260^{\circ}$ environ, et cristallisant du benzène en une poudre microcristalline $F = 134^{\circ}$.

$C_{22}H_{22}O_2$ Trouvé C 81,75 H 8,20 Calculé C 81,98 H 8,07

14° *Cyclisation de (XXXIII) en 2-phényl-7-cyclohexyl-1-tétralone (XXIV)*. — On fait le chlorure d'acide du corps précédent au moyen de SOCl₂; ce chlorure traité par l'ammoniaque concentrée pendant plusieurs jours à froid, fournit une amide solide cristallisant du benzène en une poudre fine $F = 106^{\circ}$ -107°.

$C_{22}H_{17}ON_2$ Trouvé N 4,57 Calculé N 4,36

Le chlorure d'acide est cyclisé par Cl₂Al (5 g) dans 50 cm³ de benzène déthiophéné refroidi à 0°; après 12 heures de séjour à température ordinaire, on fait le vide pendant 10 minutes, et décompose comme d'ordinaire. A la distillation, il passe: 0,50 g de cyclohexylbenzène, 1 g de phényltétralone $E_{1,1} = 190^{\circ}$ -190° déjà connu, puis 3 g de la tétralone cherchée (XXXIV) sous forme d'un liquide très visqueux $E_{1,1} = 240^{\circ}$ -250°.

$C_{22}H_{24}O$ Trouvé C 86,57 H 7,98 Calculé C 86,84 H 7,89

15° *Obtention du 2,7-diphényl-naphtalène (XXXVII)*. — La cétone précédente est réduite selon Clemmensen pendant 3 jours environ. On obtient alors la 7-cyclohexyl-2-phényltétralone (XXXVI) sous forme d'un liquide très visqueux $E_{1,1} = 190^{\circ}$ -200°. La constitution de ce corps est fixée par sa déshydrogénation au moyen de la quantité calculée de Se vers 330°-340° pendant 15 heures en 2,7-diphényl-naphtalène cristallisant de l'alcool en plaques lustrées $F = 142^{\circ}$ -143°.

16° *p-Chlorométhyl-cyclohexylbenzène (V)*. — S'effectue d'après les données de la littérature selon la méthode habituelle (agiter fortement un mélange à 60° de trioxyméthylène, de Cl₂Zn anhydre, et de cyclohexylbenzène, en faisant passer un courant de ClH sec. Après décantation de la couche visqueuse inférieure, lavage à l'eau, et traitement habituel, on a un liquide incolore, assez visqueux, qu'on soumet aux diverses réactions sans le distiller.

17° *Cyanure de p-cyclohexyl-benzyle (VII)*. — 100 g du dérivé chlorométhyle précédent sont additionnés à un mélange de 300 cm³ d'alcool et 50 g de CNK dissous dans le minimum d'eau; on chauffe 2 heures au reflux, chasse l'alcool, verse dans l'eau, reprend à l'éther, etc. A la distillation, on constate l'existence de deux fractions:

a) L'une correspond au dérivé éthoxylé (VIII), liquide assez fluide $E_{1,1} = 175^{\circ}$ -177°, d'odeur agréable.

$C_{12}H_{16}O$ Trouvé C 82,41 H 10,23 Calculé C 82,56 H 10,09

b) L'autre correspond au nitrile cherché: liquide d'odeur agréable, $E_{1,1} = 189^{\circ}$ -192° cristallisant de l'alcool en longues aiguilles soyeuses $F = 38^{\circ}$ environ.

$C_{12}H_{11}N$ Trouvé N 7,00 Calculé N 7,03

Remarquons que, chose curieuse, le nitrile ainsi préparé ne contient aucune trace de la carbylamine correspondante qui serait facilement reconnaissable à l'odeur désagréable, comme c'est le cas pour tous les nitriles préparés habituellement par la méthode aux cyanures.

18° *Condensation de (VII) avec la p-nitrosodiméthyl-aniline*. — 5 g de nitrile et 4 g de nitrosodiméthylaniline sont dissous ensemble dans le minimum d'alcool à 95°. On tiédit le mélange, et ajoute 3 gouttes de KOH à 25 0/0; il y a aussitôt virage de la couleur du vert au brun rouge, et il se dépose bientôt une huile qui se



solidifié par refroidissement. Par cristallisation fractionnée dans l'alcool, on sépare :

a) Un peu de l'azométhine cherchée (*p*-diméthylanimoanile du cyanure de *p*-cyclohexylbenzoyle (IX) cristallisant de l'alcool en petites aiguilles rouge orangé $F = 124^{\circ}$ - 125° environ.

$C_{11}H_{11}N$ Trouvé N 12,53

Calculé N 12,68

b) Des cristaux jaunes (de l'acide acétique) $F = 197^{\circ}$ - 198° (avec suintement préalable), en forme de paillettes. C'est la nitron (X).

$C_{11}H_{11}ON$ Trouvé N 12,4

Calculé N 12,1

L'hydrolyse acide de l'azométhine (IX) conduit à une huile jaune, cristallisant de l'éther de pétrole en belles aiguilles allongées jaune vif $F = 50^{\circ}$. C'est le cyanure de *p*-cyclohexyl-benzoyle (XI).

$C_{11}H_{11}ON$ Trouvé N 6,39

Calculé N 6,54

L'hydrolyse alcaline de ce nitrile conduit à une faible quantité d'acide *p*-cyclohexyl benzoïque (IV) $F = 197^{\circ}$ (de l'acide acétique).

19° *Condensation de (VII) avec le benzaldéhyde.* — 5 g de nitrile et 2,8 g d'aldéhyde benzoïque sont mélangés avec quelques cm d'alcool absolu; on ajoute 2 cm environ d'une solution de réactif de Claisen (éthylate de Na à 10 0/0 dans l'alcool absolu) et agite bien: après quelques minutes, tout se prend en masse. On essore, lave à l'alcool puis à l'eau, et recristallise dans l'alcool; on obtient ainsi de belles lamelles parallélipédiques très peu solubles, $F = 117^{\circ}$. C'est le composé (XII). Rendement 80 0/0.

$C_{11}H_{11}N$ Trouvé N 4,60

Calculé N 4,87

20° *Condensation de (VII) avec le furfurol.* — On emploie la même technique à partir de 5 g de nitrile et 2,5 g de furfurol. Belles lamelles brillantes $F = 64^{\circ}$. Le rendement est inférieur au précédent.

$C_{11}H_{11}ON$ Trouvé N 4,92

Calculé N 5,05

Ce corps (XIII) ainsi que le précédent (XII) restent inaltérés après plusieurs jours de chauffage au reflux avec KOH alcoolique: on n'a obtenu aucune trace des acides correspondants, bien qu'on ait constaté au cours de l'opération un léger dégagement d'ammoniac.

21° *Condensation de (XII) avec le benzène.* — 5 g de nitrile sont dissous dans 50 cm de benzène anhydre; on ajoute peu à peu à cette solution 6 g de Cl_3Al pulvérisé, et abandonne le mélange 24 heures à température ordinaire. Après le traitement habituel, on sépare à la distillation:

a) 1,5 g environ de cyclohexylbenzène, reconnaissable à son ordeur forte et à sa température d'ébullition $E_b = 120^{\circ}$ - 125° ;

b) Une fraction intermédiaire, liquide visqueux $E_b = 140^{\circ}$ - 200° ;

c) Une résine fortement visqueuse $E_b > 200^{\circ}$ se prenant en une masse amorphe, et dont la composition correspond grossièrement à un mélange des deux isomères possibles (XIV) et (XV).

$C_{11}H_{11}N$ Trouvé N 3,10

Calculé N 3,83

Cette résine, traitée par SO_3H , contenant 10 0/0 d'eau au bain-marie, donne une amide amorphe.

22° *Saponification de (VII).* — 25 g de nitrile (CII) sont chauffés 36 heures avec un excès de potasse alcoolique. Après le traitement habituel, on obtient 20 g d'acide *p*-cyclohexyl-phénylacétique déjà connu (VI) et préparé par une autre voie par Bodro x (action de CO_2 sur le magnésien de (V). Le chlorure d'acide correspondant $C_{11}H_{11}OCl$ est un liquide assez fluide, $E_b = 165^{\circ}$ - 166° ; traité par NH_3 concentré, il donne la *p*-cyclohexyl-phénylacétamide $C_{11}H_{11}ON$ cristallisant du benzène (peu soluble) en aiguilles soyeuses $F = 163^{\circ}$.

Trouvé N 6,37

Calculé N 6,45

23° *p-cyclohexyl-désoxybenzoïne (XVI).* — 10 g du chlorure d'acide précédent dissous dans 50 cm de benzène sont traités par 7 g de Cl_3Al à 0° ; après 12 heures de séjour à température ordinaire, on traite comme d'habitude. A la distillation, on sépare:

a) 2,5 g de cyclohexylbenzène $E_b = 120^{\circ}$ - 125° ;

b) 4 g de désoxybenzoïne $E_b = 180^{\circ}$ - 190° ;

c) 2 g d'une fraction intermédiaire;

d) 2 g du corps cherché $E_b = 260^{\circ}$ - 270° , qui cristallise de l'alcool en paillettes brillantes $F = 103^{\circ}$.

$C_{11}H_{11}O$ Trouvé C 86,05 H 8,10

Calculé C 86,32 H 7,91

24° *p,p'*-dicyclohexyl-désoxybenzoïne (XVII). — 10 g du chlorure de l'acide (VI) et 10 g de cyclohexylbenzène sont dissous dans 50 cm³ de nitrobenzène; on refroidit à 0° et ajoute 7 g de Cl₂Al; après 48 heures de repos à température ordinaire, puis une heure de vide, et traitement habituel, on obtient 5 g de (XVII), E_b = 250°-260°, très peu soluble dans l'alcool d'où il cristallise en aiguilles soyeuses F = 146°.

C₂₀H₂₆O Trouvé C 86,4 H 9,00 Calculé C 86,66 H 8,88

Ce corps, chauffé 48 heures avec l'isatine en milieu alcalin, n'a fourni que des traces de l'acide cinchoninique correspondant.

25° Condensation de (V) avec l'isopropyl-phényl-cétone. — 32 g d'isopropyl-phénylcétone sont sodées par 8,9 g de NH₂Na dans 200 cm³ de benzène anhydre. Après addition de 45 g de (V), et 12 heures de chauffage au reflux, on traite comme d'ordinaire, et obtient 47 g d'un liquide jaunâtre très visqueux E_b = 223°-226°. C'est la cétone (XVIII).

C₂₂H₂₄O Trouvé C 86,0 H 8,92 Calculé C 86,25 H 8,75

47 g de cétone (XVIII) sont traités 12 heures au reflux par 10 g de NH₂Na dans 200 cm³ de toluène: après refroidissement, on verse dans l'eau acidulée par CH₃CO₂H, lave à l'eau sèche sur SO₂Mg et chasse le toluène sous vide. La masse obtenue cristallise du benzène en paillettes brillantes F = 125°: c'est l'amide (XIX):

C₁₇H₂₀ON Trouvé N 5,28 Calculé N 5,38

26° ω.[α,α-diméthyl-p-cyclohexylphényl]-éthylamine (XX). [La préparation ci-dessous est due à M. Mentzer.] — La dégradation de l'amide (XIX) par l'hypobromite de Na conduit à l'isocyanate correspondant: liquide peu odorant, E_b = 145°-150°.

C₁₇H₂₀ON Trouvé N 5,28 Calculé N 5,38

Cet isocyanate, traité par ClH concentré bouillant, donne le chlorhydrate de l'amine correspondante (XX), cristallisant de l'alcool additionné de benzène en aiguilles soyeuses ou à plaques transparentes. Ce chlorhydrate, décomposé par NaOH concentrée à chaud, engendre l'amine libre: liquide incolore E_b = 157°-159°, cristallisant de l'éther de pétrole en aiguilles prismatiques F = 45°.

C₁₆H₁₈N Trouvé N 6,0 Calculé N 6,05

Elle peut être caractérisée par son picrate, cristallisant de l'alcool en aiguilles jaunes F. instantané vers 175°. Le dérivé benzoylé préparé par action du chlorure de benzoyle sur l'amine dissoute dans un excès de pyridine, cristallise du mélange toluène + ligroïne en aiguilles incolores F = 135°.

C₂₂H₂₄ON Trouvé N 4,10 Calculé N 4,18

Cet amide n'a pu être cyclisé en dérivé isoquinoléique par chauffage avec POCl₃ au sein du xylène (le produit obtenu n'a pas donné de picrate cristallisé).

27° Synthèse de l'acide ω-p-cyclohexyl-phénylpropionique (XXI). — 90 g de malonate d'éthyle sont sodés par 11 g de Na dans 120 g d'alcool absolu. On ajoute 100 g de chlorométhyle (V) et chauffe 6 heures au reflux; on chasse l'alcool, décompose par l'eau et traite comme d'habitude. Le malonate substitué obtenu est un liquide sirupeux (100 g) E_b = 230°-232°. L'acide malonique qui en dérive par saponification cristallise du benzène en une poudre microcristalline F = 163° (avec perte de CO₂). L'acide (XXI) distille à 225°-230° sous 15-16 mm et cristallise du benzène en belles aiguilles fines brillantes F = 125°, peu solubles à froid, très solubles à chaud.

C₂₂H₂₆O₄ Trouvé C 77,4 H 8,81 Calculé C 77,56 H 8,62

Le chlorure d'acide correspondant a été préparé au moyen de SOCl₂ au sein du benzène. C'est un liquide E_b = 170°-172°, donnant avec l'ammoniaque un amide cristallisant du benzène en paillettes brillantes F = 167°.

C₂₂H₂₄ON Trouvé N 6,0 Calculé N 6,06

28° 6-cyclohexyl-1-indanone (XXII). — 15 g de chlorure d'acide dans 50 cm³ de benzène anhydre sont traités à 0° par Cl₂Al. On laisse 12 heures à température ordinaire, et traite comme d'habitude. On obtient ainsi:

a) 6 g d'un mélange de cyclohexylbenzène et d'indanone-α, E_b = 100° à 130°.
b) 7 g de la cétone cherchée E_b = 203°-205°, cristallisant de l'alcool (où elle est très soluble à chaud) en longues aiguilles F = 87°.

C₂₀H₂₂O Trouvé C 84,10 H 8,7 Calculé C 84,11 H 8,4

La semicarbazone se fait instantanément. et cristallise de l'alcool (très peu soluble) en une poudre microcristalline se décomposant par la chaleur au-dessus de 230° avec noircissement.

29° *Condensation de (XXII) avec l'isatine.* — 2,4 g de cétone et 1,6 g d'isatine sont chauffés 48 heures au bain-marie avec une solution hydroalcoolique de 1,7 g de potasse caustique. On dilue à l'eau, épuise l'insoluble par l'éther, acidifie la couche aqueuse à l'acide acétique : l'acide (XXIII) précipite à l'état d'une masse amorphe jaunâtre, qu'on purifie par extraction à l'alcool bouillant. La poudre insoluble restante est alors presque incolore, et se décompose par la chaleur progressivement en perdant CO₂.

C₁₂H₁₂O₂N Trouvé N 4,17

Calculé N 4,08

Le résidu de la décarboxylation, distillé sous haut vide (E₁ = 240°-250° environ) constitue une huile très visqueuse cristallisant de l'alcool en fins cristaux incolores, assez solubles, F = 129°. C'est le 3-cyclohexyl-5-aza-6.7-benzofluorène (XXIV).

C₁₂H₁₁N Trouvé N 3,17

Calculé N 3,07

Ce corps fournit un picrate : poudre cristalline jaune pâle (de l'alcool où il est très peu soluble) se décomposant par la chaleur au-dessus de 200°.

30° *6-cyclohexyl-indane (XXV).* — La réduction selon Clemmensen de la cétone (XXII) se fait aisément en 48 heures. Après le traitement habituel, on obtient le carbure correspondant E₁ = 174°-176° sous forme d'un liquide incolore, très fluide, d'odeur agréable.

C₁₄H₁₈ Trouvé C 90,8 H 10,1

Calculé C 90,9 H 9,09

31° *p-nitrobenzoate de cyclohexyle (XLI).* — Du chloruré de paranitrobenzoyle (1 molécule-g) est chauffé au bain-marie pendant 12 heures avec un gros excès de cyclohexanol (3 à 4 molécules-g). Il se fait un dégagement abondant de ClH; on laisse refroidir, verse dans l'eau, lave à fond à l'eau, puis avec une solution de CO₂Na, diluée, et enfin à l'eau, sèche sur SO₂Mg, et distille sous vide. Liquide jaune pâle E₁ = 180°, se prenant par refroidissement en un magma de cristaux jaunes, qui se présente sous la forme de belles aiguilles incolores F = 52° après recristallisation de l'alcool.

C₁₄H₁₈O₂N Trouvé N 6,12

Calculé N 6,0

(1) LIEBIGS, *Ann.*, 1901, **318**, 309. — (2) *Ann. de Chim.* [10], 1929, **11**, 511. — (3) Voir par exemple : *Traité de chimie organique de Grignard*, Paris, 1936, 4, 297. — (4) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *C. R., Acad. Sc.*, 1943 (sous presse). — (5) *Bull. Soc. chim.* [5], 1942, **19**, 887. — (6) *J. chem. Soc.*, 1929, p. 500. — (7) *J. chem. Soc.*, 1936, p. 1593. — (8) *J. für prakt. Chem.*, 1932, **183**, 95. — (9) *Bull. Soc. chim.* [5], 1939, **6**, 1411. — (10) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1933, **66**, 1471. — (11) Voir par exemple V. BERGMANN, *J. chem. Soc.*, 1937, p. 1628. — (12) *Bull. Soc. chim.*, 1943 (sous presse). — (13) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim.*, 1943 (sous presse). — (14) *J. chim. gén. U. R. S. S.* [71], 1939, **9**, 1956. — (15) Par exemple CARTER et VAN LOON, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 1077. — (16) *J. chem. Soc.*, 1940, p. 374.

(Laboratoire de Chimie organique de l'École Polytechnique).

N° 19. — Note de Laboratoire. — Les phtalates de cellulose; par Georges CHAMPETIER et Francine APPELL (5.1.44).

L'anhydride phtalique ne se combine pas directement par chauffage avec la cellulose ou l'hydrocellulose. En présence d'un solvant et d'une petite quantité de chlorure de zinc, il est possible d'obtenir un produit d'estérification partielle. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'acide monochloracétique comme solvant. En présence de pyridine, on obtient le sel d'un triphthalate acide de cellulose C₁₁H₂O₂(OCO-C₆H₄-CO₂H), substance insoluble et infusible susceptible de former des esters alcooliques.

En dehors du cas de l'acétate de cellulose, les esters-sels organiques de la cellulose n'ont fait l'objet que d'un nombre restreint de travaux. Certains même n'ont été signalés, le plus souvent que dans des brevets. La préparation d'un phtalate de cellulose a été initialement indiquée par Levey (1); il s'agissait d'ailleurs d'un produit à faible taux d'estérification. Des produits plus fortement estérifiés ont été décrits industriellement et leur composition paraît pouvoir se rapprocher d'un triphthalate acide de cellulose (2).

Il nous a paru intéressant de reprendre ces études, car la cellulose est indiquée, à la suite de nombreux autres polyalcools, comme étant susceptible de se combiner à l'anhydride phtalique (3) pour former des résines glyptal, dont le type est le produit thermodurcissable de la polycondensation de la glycérine et de l'anhydride

phthalique. Il est vrai que la cellulose est alors simplement citée sans qu'aucun caractère de la réaction ou des produits formés ait été indiqué.

Essai d'estérification directe de l'anhydride phthalique par la cellulose et l'hydrocellulose.

La réaction de polycondensation de l'anhydride phthalique et de la glycérine donnant le glyptal s'effectue très simplement en chauffant le mélange des deux corps au bain d'huile à 170°. Il y a départ d'eau et formation d'une masse vitreuse dont la dureté et l'infusibilité croissent avec la durée de chauffage.

Une telle réaction ne se produit pas lorsque l'on chauffe à la même température un mélange intime d'anhydride phthalique et de cellulose de coton-linters.

Il est possible de penser que l'emploi d'une hydrocellulose, dont la réactivité chimique est plus grande que celle de la cellulose, permettrait à la condensation de s'effectuer. A cet effet, de l'hydrocellulose a été préparée en traitant de la cellulose de coton-linters par deux fois son poids d'acide chlorhydrique 3 N à la température ordinaire pendant 24 heures. La masse cellulosique a été ensuite essorée par pression, abandonnée à nouveau 24 heures, puis chauffée 30 minutes à l'étuve à 80°. L'hydrocellulose a été alors lavée à l'eau, puis avec une solution de carbonate de sodium à 0,1 0/0, à nouveau à l'eau et enfin séchée à poids constant à l'étuve à 60°. Le produit obtenu en fibres très courtes convient particulièrement bien aux réactions d'estérification habituelles. Toutefois, le mélange de cette hydrocellulose et de l'anhydride phthalique chauffé à des températures comprises entre 170° et 200° n'est le siège d'aucune réaction d'estérification même en présence d'acide phosphorique à 85 0/0. L'addition d'acide sulfurique provoque la formation d'une masse charbonneuse.

Préparation de phtalates de cellulose en présence de solvants.

Levey a obtenu un phtalate de cellulose assez faiblement estérifié en chauffant 24 heures l'hydrocellulose (10 g) avec une solution d'anhydride phthalique (30 g) dans le phtalate d'éthyle ou dans l'acide acétique en présence de chlorure de zinc fondu (2,5 g). D'après l'indice de saponification obtenu ($I_s = 73$) et la composition centésimale il s'agirait d'un composé renfermant une molécule d'acide phthalique pour 8 groupes glucose.

Nous avons repris la réaction en variant la nature du solvant, la température et le catalyseur. Dans tous les cas, on n'observe qu'une faible estérification correspondant au maximum à l'indice de saponification indiqué par Levey.

Solvant	Température	Catalyseur	Indice de saponification	Aspect du produit
Acide acétique.....	70° C	Cl ₂ Zn	30	fibres blanches
Phthalate d'éthyle.....	70° C	Cl ₂ Zn	30	—
—	175° C	Cl ₂ Zn	65	fibres noires
—	170° C	SO ₃ H ₂	non déterminé	masse charbonneuse
Dioxane.....	70° C	Cl ₂ Zn	55	fibres blanches
Benzène.....	70° C	Cl ₂ Zn	68	—
Acide monochloracétique....	70° C	sans	70	—
Xylène.....	180° C	PO ₃ H ₂	0	—

Les meilleurs résultats paraissent obtenus avec l'acide monochloracétique, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter de chlorure de zinc. Le taux d'estérification demeure toutefois très faible. Les divers produits isolés sont insolubles dans tous les solvants usuels.

Préparation de triphthalate acide de cellulose.

Alors que l'emploi des solvants précédents ne conduit qu'à des produits faiblement estérifiés, il est possible d'après les indications du brevet de la Société Kodak, d'obtenir une fixation bien supérieure d'acide phthalique en se plaçant au sein de la pyridine. Les esters obtenus renfermeraient de 16 à 72 0/0 de radicaux phthalyl

$C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CO_2H \\ CO- \end{smallmatrix}$ combinés, c'est-à-dire pourraient se rapprocher du triphthalate acide de cellulose. Nous nous sommes attachés à reproduire la préparation de ce composé. Le produit de départ a été l'hydrocellulose préparée comme précédemment. Dans un mélange, préalablement chauffé au bain d'huile à 100°, d'anhydride phthalique (50 g) et de pyridine pure (100 cm³) (*), on ajoute 5 g d'hydrocellulose sèche et

(*) Il convient de remarquer que la pyridine pure est indispensable pour cette préparation. L'emploi de pyridine technique, riche surtout en bases homologues, ne donne aucun résultat.

l'on continue le chauffage durant 24 heures. La masse s'homogénéise et se transforme en une dispersion brune sirupeuse épaisse. On précipite, par addition de 200 cm³ d'alcool absolu, un produit apparemment fibreux, qui est essoré, lavé à l'alcool absolu, puis à l'éther et séché sous vide sulfurique.

Indice de saponification. — On peut le déterminer en solubilisant le produit de la réaction par ébullition pendant 4 heures avec une solution aqueuse de soude décinormale. Avec la soude alcoolique, la solubilisation demeure incomplète.

Trouvé : 470. Calculé : triphthalate acide de cellulose : 554; sel de pyridine du triphthalate acide de cellulose : 383.

Dosage d'azote (Kjeldahl) : ..

Trouvé : 2 0/0; calculé pour le sel de pyridine du triphthalate acide de cellulose : 4,77 0/0.

Le produit de la réaction précédente est donc constitué par un mélange de 45 0/0 du sel de pyridine du triphthalate acide de cellulose et 55 0/0 du triphthalate acide de cellulose. Cette proportion des deux produits reste sensiblement constante lorsque la durée de réaction varie de 2 heures à 24 heures. Toutefois le rendement total en produits estérifiés augmente avec le temps de chauffage.

Le mélange du triphthalate acide de cellulose et de son sel de pyridine est ensuite transformé en triphthalate acide de cellulose, en mettant 2 g du produit à gonfler dans 3 cm³ de soude normale; en dissolvant ensuite la masse par addition de 5 cm³ d'eau, puis en acidifiant, après filtration, par l'acide sulfurique 5 N en présence de Rouge Congo, on obtient un produit d'aspect fibreux qui est essoré, lavé à l'eau et séché sous vide.

Le phthalate acide de cellulose $C_6H_4O_2(O-CO-C_6H_4-CO-H)$,

Indice de saponification trouvé : 556; calculé 554; indice d'acide trouvé : 272; calculé : 277

est une substance blanche se décomposant par chauffage sans subir de fusion, ni de résinification. Il est insoluble dans les solvants organiques habituels employés seuls ou en mélange : alcools méthylique, éthylique et butylique, acétone, éther, benzène, toluène, xylène, acétates d'éthyle, de butyle et d'amyle, phthalates d'éthyle, de butyle et d'amyle, nitrobenzène, tétrachlorure de carbone, chloroforme, white-spirit.

Le phthalate acide de cellulose donne des sels alcalins solubles dans l'eau, précipitables par acidification sous forme d'une poudre beige claire.

Esters alcooliques du triphthalate acide de cellulose.

Du fait de ses trois fonctions acide libres le triphthalate acide de cellulose donne assez aisément des esters par chauffage avec l'alcool correspondant en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique.

a) *Ester éthylique* $C_6H_4O_2(O-CO-C_6H_4-COOC_2H_5)$. — Le produit obtenu dans les conditions précédentes par chauffage à 100° durant 24 heures renferme encore environ 5 0/0 de phthalate acide libre. Il se ramollit vers 150° et fond à 190°. Il est soluble à froid dans l'acétone et le chloroforme. Soluble à chaud dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, le phthalate d'amyle. Insoluble dans l'éther, les carbures benzéniques et l'acétate d'amyle;

b) *Ester n-butylique*. — Il est préparé dans les conditions indiquées en chauffant pendant 15 heures à 140°. Le produit obtenu n'a pas d'acidité libre. Il est infusible à 250°; il est insoluble dans l'alcool et l'acétone, employés seuls ou en mélange;

c) *Ester du glycol et ester de la glycérine*. — Obtenus par chauffage durant 10 heures à 150° ces produits sont infusibles et insolubles dans les solvants usuels. Ils renferment une certaine quantité de phthalate acide libre.

Conclusions. — L'anhydride phthalique ne se combine pas à la cellulose pour donner un ester phthalique macromoléculaire à réseau tridimensionnel. En présence de pyridine, on obtient un triphthalate acide de cellulose correspondant à l'estérification de chacune des trois fonctions alcooliques de la cellulose par une des deux fonctions acides de l'acide phthalique. La fonction acide libre est salifiable par les alcalis ou par la pyridine, et estérifiable par les alcools et les polyalcools.

(1) LEVEY, J. *Ind. Eng. Chem.*, 1920, **12**, 743.

(2) KODAK, E. P. 343.873; 410.118 U. S. P. 2.093.462 (1929).

(3) DU PONT DE NEMOURS, B. F. 652.119 (1928).

N° 20. — Sur la détermination de l'indice d'hydroxyle des graisses renfermant des monoglycérides, des diglycérides ou des acides gras libres : par Jacques HOUGET (29.9.43).

Au cours de nos recherches sur la transformation biochimique des lipides en glucides (1), nous devions effectuer un grand nombre de déterminations de l'indice d'hydroxyle des graisses du Ricin. Nous avons examiné les principales méthodes proposées pour rechercher les plus rapides et les plus sûres. Nous nous sommes heurtés à des difficultés lorsque nos graisses contenaient des acides gras libres, et ce sont les enseignements tirés de cette étude que nous résumons ici.

Les méthodes de détermination de l'indice d'hydroxyle sont nombreuses, mais elles reposent toujours sur l'acétylation des groupements alcooliques et le dosage direct ou indirect de l'acide acétique ainsi fixé. Aucune des méthodes ne peut s'appliquer directement au cas des mono- ou diglycérides, car la ou les fonctions alcooliques libres de la glycérine titreraient.

Dans l'ancienne méthode de Benedict (2) on acétyle les corps gras par ébullition de trois heures avec un grand excès d'anhydride acétique. On lave, puis sèche, le dérivé acétylé. Sur une partie aliquote on titre l'acide acétique, libéré par saponification, soit par le procédé dit de filtration, soit par le procédé dit de distillation. Cette méthode assez longue exige des quantités de corps gras de l'ordre de 20 à 50 g et fournit de très bons résultats si l'on a à faire à des triglycérides. Le point délicat est dans le lavage correct du dérivé acétylé qui retient facilement de l'anhydride ou de l'acide acétique; on peut le réaliser très correctement en dissolvant le dérivé acétylé dans l'éther et en le lavant dans une ampoule à décanter, on évapore ensuite le solvant. On obtient des résultats incorrects si les graisses contiennent des acides gras libres, car au cours de la longue ébullition ils forment des anhydrides mixtes avec l'acide acétique. Nous verrons plus loin comment on doit alors procéder.

La modification de Benedict et Ulzer (2) exige moins de corps gras, car on ne pratique plus la séparation et le séchage du dérivé acétylé. On détermine seulement son indice de saponification qui déduit de celui des graisses primitives donne l'indice d'hydroxyle. Trois à quatre g de graisse sont alors suffisants. Il est avantageux de procéder au lavage du dérivé acétylé de la manière que nous indiquons plus haut. On obtient de très bons résultats dans le cas des triglycérides purs.

La méthode d'E. André (3) est encore plus rapide. L'acétylation se fait par ébullition d'une heure avec un mélange de xylène et d'anhydride acétique. En distillant ensuite le xylène on entraîne l'excès d'anhydride acétique. On détermine sur le résidu l'indice de saponification du dérivé acétylé. Cette méthode fournit de bons résultats dans le cas de triglycérides à peu près purs.

A la suite de Delaby et Breugnot (4) proposant de réaliser l'acétylation en présence de pyridine, Normann et Schildknecht (5) adoptent ce procédé et déterminent l'anhydride acétique en excès; ils ont ainsi par différence avec l'anhydride acétique mis en œuvre l'indice d'hydroxyle. Furth, Kaunitz et Stein (6) utilisent en microanalyse une méthode où la titration de l'acide acétique libéré par saponification du dérivé acétylé est réalisée par iodométrie. Hinsberg (7) indique une nouvelle variante consistant à titrer l'excès d'anhydride acétique distillé dans le vide et absorbé par la potasse. Toutes ces dernières méthodes nécessitent très peu de corps gras (ordre du g), ne sont pas rapides mais permettent d'assez bonnes déterminations pourvu toujours que les graisses ne soient constituées que de triglycérides.

Smith et Bryant (8) en 1935 ont mis au point une nouvelle méthode où l'acétylation est réalisée en présence de pyridine par le chlorure d'acétyle dissous dans le toluène. La grande vitesse de réaction permet de réaliser l'acétylation complète en 20' à 60°. On détruit alors l'excès de chlorure d'acide par adjonction d'eau et on titre l'acide ainsi libéré. La différence entre une détermination à blanc et l'essai donne la quantité d'acide fixé, ce qui permet le calcul de l'indice d'hydroxyle. Cette méthode très élégante et très rapide fournit une précision de 0,5 0/0. Les auteurs signalent que leur technique est en échec lorsqu'il y a des acides gras élevés libres.

Kaufmann et Funke (9) décrivent en 1937 une méthode qui n'est qu'une modification de la précédente. Afin de la rendre applicable au cas des graisses contenant des acides gras libres, les auteurs diminuent à 5' le temps de la réaction d'acétylation qu'ils réalisent à 65°-70°. Ils prétendent détruire les anhydrides mixtes qui se sont formés en faisant bouillir 5' après adjonction d'eau. Les déterminations citées à l'appui de leur technique semblent convaincantes.

Nous avons utilisé toutes ces méthodes sur une huile de Ricin que nous avons préparée par extraction de graisses à l'alcool (indice d'acidité 2,0; indice de saponi-

fication 181; indice d'iode 84,5); dans certains essais nous lui avons ajouté des quantités connues d'acide ricinoléique pur préparé selon la technique décrite dans le *Handbuch der Biochemie Arbeitsmethoden*, 1935, 1, Teil 6, 533.

Les différentes méthodes d'acétylation par l'anhydride acétique nous ont fourni pour l'huile des valeurs comprises entre 164 et 166 donc de très bons résultats. Mais quand nous avons ajouté à l'huile 10 0/0 d'acide ricinoléique les valeurs ont été beaucoup plus variables et ont oscillé entre 170 et 183. C'est la méthode de Benedict et Ulzer avec la légère modification que nous indiquons plus haut qui nous a fourni alors les valeurs les plus acceptables.

Les méthodes d'acétylation au chlorure d'acétyle nous ont donné des résultats très corrects dans le cas de l'huile pure mais des valeurs beaucoup trop fortes (179 à 189) lorsque nous lui mélangions 10 0/0 d'acide ricinoléique. Le titrage final de l'acidité se fait avec des virages instables et sans netteté dus à la lente hydrolyse des anhydrides persistants. Nous avons alors augmenté la durée d'ébullition avec l'eau de 5 à 20' espérant ainsi hydrolyser complètement les anhydrides mixtes mais nous n'avons pratiquement pas obtenu de meilleurs résultats. Nous ne retrouvons donc pas les résultats de Kaufmann et Funke, concernant l'hydrolyse rapide des anhydrides mixtes formés pendant l'acétylation, et nous pouvons conclure qu'aucune des méthodes préconisées ne permet la détermination correcte de l'indice d'hydroxyle des graisses contenant une certaine quantité d'acides gras libres.

Il est donc indispensable dans ces cas de bloquer d'abord les fonctions acides libres. On peut le faire très facilement en estérifiant ces fonctions par un grand excès d'alcool méthylique anhydre contenant 2 0/0 d'acide chlorhydrique sec. Une telle manière de faire permet d'ailleurs de déterminer correctement l'indice d'hydroxyle d'une graisse contenant des mono- ou diglycérides puisqu'on fera alors l'analyse sur les esters méthyliques des acides gras obtenus par méthanolyse (10). On peut poursuivre ensuite la détermination par n'importe quelle méthode décrite plus haut. Nous donnons la préférence aux techniques utilisant le chlorure d'acétyle parce que beaucoup plus rapides et tout aussi sûres.

Dans ces conditions en opérant sur l'huile de Ricin pure nous avons obtenu des indices d'hydroxyle compris entre 164 et 166. D'un autre côté l'acide ricinoléique pur après estérification nous a fourni des valeurs comprises entre 188 et 190 (valeur théorique 188,1). Le mélange d'huile et de 10 0/0 d'acide ricinoléique nous a donné un indice de 168, donc très correct.

Ayant apporté quelques modifications à la méthode de Smith et Bryant, nous croyons utile de décrire avec quelques détails le mode opératoire adopté.

Mode opératoire. — Dans un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant rodé on introduit une quantité connue (5 à 10 g) du corps gras à analyser puis trois fois son poids d'alcool méthylique anhydre contenant environ 2 0/0 d'acide chlorhydrique sec. On chauffe 6 heures au bain-marie. Après refroidissement on transvase le contenu du ballon dans une petite ampoule à décanter en s'aidant d'éther et on lave soigneusement à l'eau jusqu'à réaction neutre. Grâce à l'éther la séparation quantitative des deux phases est facile. On évapore ensuite l'éther et on sèche. On reprend par le benzène et on ajuste à 100 cm³ dans une fiole jaugée. Des prises aliquotes de 10 à 20 cm³ (correspondant à environ 1 g du corps gras) sont introduites dans des ballons de 100 cm³ secs. On évapore le benzène en s'aidant du vide à la fin. On ajoute ensuite dans le ballon 1 cm³ de pyridine pure anhydre et 5 cm³ exactement mesurés d'une solution dans le toluène de 118 cm³ de chlorure d'acétyle par litre (environ 1,5 M). On bouche le flacon avec un bon bouchon de caoutchouc et on l'agite 15' dans un bain d'eau maintenu à 65°. Après refroidissement complet dans l'eau courante, on laisse entrer rapidement 10 cm³ d'eau dans le ballon, on bouche aussitôt et on agite vigoureusement quelques instants. On rince ensuite le bouchon et le col du ballon avec 50 cm³ d'alcool à 95° et on titre l'acidité en présence de phénolphthaléine à l'aide d'une solution alcoolique de potasse N/2 (soit n cm³ de HOK employée). L'adjonction d'alcool permet d'obtenir un milieu homogène où le virage est sans ambiguïté. On détermine dans un essai à blanc conduit de la même manière l'acidité de 5 cm³ de la solution de chlorure d'acétyle (soit N cm³ de HOK employée), ainsi que l'indice d'acide des esters méthyliques qui est en général presque nul.

La valeur de l'indice d'hydroxyle est donnée par :

$$\frac{(N - n) \times 28,05}{\text{poids de corps gras}} + \text{indice d'acide des esters.}$$

Conclusion. — Les méthodes proposées pour la détermination de l'indice d'hydroxyle des corps gras sont en défaut lorsque ceux-ci contiennent des mono- ou des diglycérides et des acides gras libres. Nous proposons de faire l'analyse sur les

esters méthyliques et nous décrivons une technique détaillée dérivée de la méthode de Smith et Bryant.

(1) J. HOUGET, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1942, 24, 346; *id.*, 352. — (2) in LEWKOWITSCH, *Technologie et Analyse chimique des huiles, graisses et cires*, Dunod, Paris, 1929. — (3) E. ANDRÉ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1925 37 335. — (4) R. DELABY et Y. BREUGNOT *Bull. Sc. pharm.* 1932 39 354. — (5) W. NORMANN et SCHILDKNECHT, *Fettchem. Umschau.*, 1933, 40, 194. — (6) O. FURTH, H. KAUNITZ et M. STEIN, *B. Z.*, 1934, 868, 189. — (7) K. HINSBERG, *B. Z.*, 1936, 885, 125. — (8) D. M. SMITH et W. M. D. BRYANT, *J. Amer. chem. Soc.*, 1935, 57, 61. — (9) H. P. KAUFMANN et S. FUNKE, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1937, 70, 2549. — (10) A. HALLER, *C. R. Ac. Sc.*, 1906, 148, 657; *id.*, 1907, 144, 462.

(Institut de Biologie physico-chimique, Paris.)

N° 21. — Préparation du phénylamino-2 amino-1 propane (N'-phényl-propylènediamine), du phénylamino-1 amino-2 propane (N-phénylpropylènediamine) et de quelques-uns de leurs dérivés. II; par Jean-Pierre FOURNEAU (12.10.43).

J'ai déjà indiqué antérieurement (1) deux méthodes de préparations de la N'-phényl-propylènediamine (phénylamino-2 amino-1 propane): la réduction du phénylamino-2 nitro-1 propane, et la saponification du phénylamino-2 benzamido-1 propane. Je compléterai ici ces indications et j'y ajouterai un troisième procédé qui me semble plus pratique: la réduction du phénylamino-2 propionitrile.

Je décrirai également la préparation de la N-phénylpropylène diamine isomère, c'est-à-dire du phénylamino-1 amino-2 propane, $C_6H_5NH-CH_2-CHNH_2-CH_3$, que j'ai effectuée au moyen de procédés analogues (réduction du nitré et saponification du benzoylé) et celle de quelques-uns de ses dérivés, que j'ai obtenus par la réaction du benzanilidochloropropane-1.2 avec les amines.

Ces deux diamines possèdent toutes deux un carbone asymétrique. J'ai pu séparer les deux isomères optiquement actifs de chacune d'elles par dédoublement au moyen de l'acide tartrique.

I

PRÉPARATION DU PHÉNYLAMINO-2 AMINO-1 PROPANE ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS.

1^{re} méthode: Saponification du phénylamino-2 benzamido-1 propane.

Comme on l'a vu dans ma précédente note (1) le rendement de la benzoylation de la bromopropylamine est souvent très mauvais par suite de la formation de l'ester benzolique de l'amino-1 propanol-2. Il est bien préférable de partir de l'amino-propanol, qui se benzoyle quantitativement par la méthode Schotten-Baumann, et de chlorer ensuite le benzamidopropanol par la méthode de Darzens (chlorure de thionyle + pyridine).

Le benzamido-chloropropane-1.2 $C_6H_5-CO-NH-CH_2-CHCl-CH_3$ (F. 79° après recristallisation dans l'alcool dilué ou dans l'éther acétique additionné d'éther de pétrole) chauffé avec l'aniline dans les mêmes conditions que le dérivé bromé, fournit le phénylamino-2 benzamido-1 propane (F. 110° après recristallisation dans CCl_4) dont la saponification donne la N'-phényl propylène diamine. Les caractéristiques de cette base sont les suivantes:

$E_b = 145^\circ$ $n_D^{23} = 1,569$ $d_{20} = 1,0200$ $RM = 48,22$ Calculé 48,41

Analyse:

Calculé pour $C_{10}H_{14}N_2$ N 18,65 Trouvé N 18,34

Monochlorhydrate F = 168° (Recrist. dans la méthyléthylcétone + très peu d'alcool).

Analyse:

Calculé pour $C_9H_{12}N_2Cl$ N 15,01 Cl 18,99 Trouvé N 14,89 Cl 19,42

Dichlorhydrate F = 206° (Recrist. dans alcool abs.).

Analyse :

Calculé pour $C_9H_{10}N_2Cl$, N 12,55 Cl 31,78 Trouvé N 12,51 Cl 31,93

Picrate $F = 157^\circ$. (Recrist. dans alcool dilué). Rhomboédres.

L'action du benzamidochloropropane-1.2 sur la *p*-anisidine et sur la *m*-anisidine dans les mêmes conditions qu'avec l'aniline fournit, par l'intermédiaire de leurs benzamides, les *dérivés méthoxylés de la N'-phénylpropylènediamine*.

Benzamides $CH_3O.C_6H_4.NH.CH.CH_2NH.CO.C_6H_5$.
CH₃

p-méthoxyphénylamino-2 benzamido-1 propane.

Peu soluble dans l'éther. $F = 115^\circ$ (Recrist. dans CCl_4).

Analyse :

Calculé pour $C_{17}H_{20}O_2N_2$, N 9,85 Trouvé N 9,80

m-méthoxyphénylamino-2 benzamido-1 propane.

Soluble dans l'éther. $F = 87^\circ$ (Recrist. dans toluène ou éther + éther de pétrole).

Analyse :

Calculé pour $C_{17}H_{20}O_2N_2$, N 9,85 Trouvé 9,77

Diamines $CH_3O.C_6H_4.NH.CH.CHNH_2$.
CH₃

p-méthoxyphénylamino-2 amino-1 propane $F. 110^\circ$ (Recrist. dans l'éther acétique).

Monochlorhydrate $F = 172^\circ$ (Recrist. dans méthyléthylcétone + très peu d'alcool absolu).

Analyse :

Calculé pour $C_{16}H_{19}ON_2Cl$ Cl 16,36 Trouvé Cl 16,66

Dichlorhydrate $F = 188^\circ$ (Recrist. dans très peu d'alcool absolu ou dans l'alcool *n*-butylique).

Analyse :

Calculé pour $C_{16}H_{19}ON_2Cl$, N 11,07 Cl 28,01 Trouvé N 11,08 Cl 28,50

m-méthoxyphénylamino-2 amino-1 propane. $Eb., mm = 182^\circ$.

Monochlorhydrate. $F = 157^\circ$ (Recrist. dans méthyléthylcétone, très peu d'alcool absolu).

Analyse :

Calculé pour $C_{16}H_{19}ON_2Cl$, N 12,93 Cl 16,36 Trouvé N 13,02 Cl 16,26

L'hydrolyse par 3 vol. d'acide chlorhydrique concentré à 130° en tube scellé, soit des dérivés benzoylés, soit des diamines méthoxylées, conduit aux *diamines phénoliques* $OH.C_6H_4.NHCH_2CH_2NH_2$.
CH₃

p-hydroxyphénylamino-2 amino-1 propane.

Dichlorhydrate $F = 206^\circ$ (Recrist. dans alcool absolu. Contient de l'alcool de cristallisation).

Analyse (après dessiccation dans le vide à 100°):

Calculé pour $C_8H_{11}ON_2Cl$, N 11,71 Cl 29,65 Trouvé N 11,64 Cl 29,38

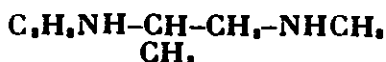
m-hydroxy phénylamino-2 amino-1 propane.

Dichlorhydrate $F = 210^\circ-212^\circ$ (Recrist. dans l'alcool + très peu d'eau).

Analyse :

Calculé pour $C_8H_{11}ON_2Cl$, N 11,71 Cl 29,65 Trouvé N 11,65 Cl 29,38

J'ai enfin préparé, par une suite de réactions analogues, la *N*-méthyl *N'*-phényl propylènediamine ou *phénylamino-2 méthyl amino-1 propane*



On prépare d'abord le méthylaminopropanol-1.2 de la même façon que l'aminopropanol, c'est-à-dire par condensation de l'oxyde de propylène (58 g) avec la monométhylamine (400 cm³ de sol. aq. à 33 0/0). Lorsque la réaction est calmée on laisse reposer quelques heures à froid puis on distille. On sépare 3 fractions :

a) Eb.₁₀ = 20°-60° (palier 30°-32°). Sol. aq. de méthyl amino-1 propanol-2, contenant 24 g de cet aminoalcool;

$n_D^{20} = 1,433$ $d_4^{20} = 0,9074$ RM. = 25,52 Calculé : 25,95.

b) Eb.₁₀ = 60°. Méthylamino-1 propanol-2 pur = 17 g.

c) Eb.₁₀ = 60°-120° (palier 118°-119°). Bis(propanol-2) méthylamine = 13 g CH₃-CHOH-CH₂)₂N-CH₃.

$n_D^{20} = 1,449$ $d_4^{20} = 0,9580$ RM. = 41,19 Calculé : 41,68.

Je n'ai pu obtenir de dérivé benzoylé cristallisé du méthylaminopropanol mais son p-nitrobenzoylé est bien cristallisé et fond à 113° après recristallisation dans l'eau. Par chloruration, réaction du dérivé chloré avec l'aniline et saponification de la fonction benzoylée, j'ai obtenu, sans isoler les produits intermédiaires, le mono-chlorhydrate du phénylamino-2 méthylamino-1 propane qui fond à 132° après recristallisation dans la méthyléthylcétone additionnée d'un peu d'alcool.

Analyse :

Calculé pour C₁₄H₁₇N₂Cl N 13,96 Cl 17,67 Trouvé N 13,96 Cl 17,91

2° méthode : Réduction du phénylamino-2 nitro-1 propane.

La chloruration du nitropropanol-1.2, que j'ai déjà décrite, donne de meilleurs rendements si on opère de la façon suivante :

1 mol. de nitropropanol et 1 mol. de pyridine sont dissoutes dans du chloroforme et on ajoute goutte à goutte, en refroidissant dans un mélange réfrigérant, 1 mol. de SOCl₂ dissoute dans du chloroforme. On distille ensuite le solvant sous un léger vide (300 mm Hg). Le SO₂ se dégage en même temps. Lorsque la plus grande partie du chloroforme est chassée, on continue le traitement comme je l'ai indiqué (Rt 28 0/0).

On peut remplacer le nitrochloropropane par le nitrobromo propane



On effectue alors la bromuration au moyen de PBr₃ suivant la technique décrite dans *Organic Syntheses* (2). Il faut maintenir le ballon dans l'eau froide après l'addition du tribromure de phosphore, sans cela le contenu du ballon se décompose violemment en dégageant de l'acide bromhydrique. On reprend ensuite en refroidissant par l'eau et l'éther. La solution étherée, séchée sur SO₂Na₂ et évaporée fournit le nitrobromopropane-1.2. Eb.₁₀ mm : 83°-85° (Rt 18 0/0).

Ces nitro-halogéno-propanes sont des liquides lourds, lacrymogènes, légèrement colorés en jaune et se décomposant partiellement à la distillation. Il est d'ailleurs inutile de les distiller pour la réaction avec l'aniline.

Celle-ci, qui est très vive, surtout avec le dérivé bromé, fournit (voir ma précédente note) le chlorhydrate du phénylamino-2-nitropropane C₆H₅NHCH-CHNO₂, CH₃.

cel se présentant sous la forme d'aiguilles blanches fondant à 141° après recristallisation dans l'alcool. Rendement 23 0/0 à partir du nitropropanol.

Analyse :

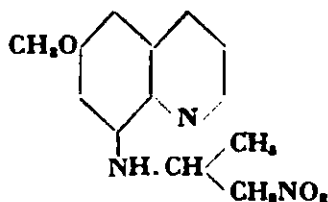
Calculé pour C₈H₁₁O₂N₂Cl N 12,93 Cl 16,36 Trouvé N 12,81 Cl 16,23

Ce chlorhydrate est très peu soluble dans l'acide chlorhydrique suffisamment concentré (5 N). Si on le met en suspension dans l'eau, il commence par se dissoudre partiellement mais il est aussitôt dissocié et la base se sépare sous forme d'une huile dense, légèrement colorée en jaune, qui se décompose à la distillation.

On peut obtenir ce même composé par condensation directe du nitropropanol avec l'aniline par contact prolongé à froid en présence de CO₂K₂ anhydre, mais cette réaction ne présente aucun avantage sur la précédente.

Quant à la réduction du phénylamino-2 nitropropane, elle s'effectue avec de très bons rendements au moyen de l'amalgame d'aluminium en milieu étheré, procédé employé déjà par Cerf de Mauny (3) dans des cas très voisins (réduction d'amines aliphatiques α-nitrées) et qui donne de meilleurs résultats que la poudre

J'ai tenté de préparer de la même manière l'*amino isopropyl amino-8 méthoxy-6 quinoléine* qui n'est pas connue et dont il aurait été intéressant d'étudier les propriétés antipaludiques. Pour cela j'ai mis en contact à froid 9 g de nitrochloropropane-1.2 avec 12 g d' amino-8 méthoxy-6 quinoléine pulvérisée. Le mélange s'échauffe progressivement en se colorant fortement en rouge foncé. On refroidit sous un courant d'eau froide; après 2 heures on reprend par l'eau et l'éther. La solution étherée est évaporée et le résidu est redissous dans 100 cm³ d'alcool + 20 cm³ d'HCl 5 N. Il se dépose peu à peu des cristaux jaunes que l'on essore et qu'on lave à l'alcool puis à l'éther. F. 166° (Déc.). C'est le *chlorhydrate de la nitro-isopropylamino-8 méthoxy-6 quinoléine* (Rt 4 g).



Analyse :

Calculé pour C₁₄H₁₆O₂N₂Cl N 14,11 Cl 11,91 Trouvé N 14,16 Cl 12,04

Je n'ai malheureusement pas réussi à réduire ce dérivé nitré; l'amalgame d'aluminium en milieu étheré le laisse inaltéré.

3° méthode : Réduction du phénylamino-2 propionitrile C₆H₅NH-CH-CN. CH₃

La synthèse de ce nitrile s'effectue très facilement en suivant la technique de Bucherer (4) qui consiste à combiner l'aniline avec l'acétaldéhyde-bisulfite de sodium, puis à traiter la solution d'anilino-éthyl sulfonate de sodium ainsi obtenue par du cyanure de potassium.

J'ai tenté d'effectuer la réduction de ce composé par divers procédés qui m'ont tous donné des résultats négatifs, résumés ci-après.

L'hydrogénation catalytique à froid en présence d'oxyde de platine et d'anhydride acétique, de même que l'amalgame d'aluminium en milieu étheré, ont laissé le nitrile inaltéré. Le sodium et l'alcool ont coupé la molécule au niveau du radical -CN en donnant de la N-éthylaniline. Enfin l'acétate chromeux (Graf [5]) l'a coupée au niveau du -NH-, donnant de l'aniline et de la n-propylamine.

Seule l'hydrogénation catalytique sous pression et à chaud en présence de nickel de Raney — procédé d'ailleurs déjà employé dans l'industrie pour la synthèse de la N-phényléthylènediamine (6) — m'a fourni la N'-phényl-propylènediamine. Le rendement n'a pas dépassé 30 0/0 par suite de la coupure de la molécule au niveau du -NH-, comme cela a été le cas avec l'acétate chromeux. Voici comment j'ai opéré: j'ai préparé le catalyseur à partir de 30 g d'alliage de Raney à 30 0/0 de nickel, d'après la technique indiquée par R. Paul (7). On introduit dans l'appareil à hydrogénation 25 g d'anilinopropionitrile dissous dans 250 cm³ d'alcool, puis le catalyseur; on ferme l'appareil, on introduit l'hydrogène sous une pression de 50 kg; on agite et on chauffe à 90° pendant 3 heures. On essore ensuite le catalyseur et la solution alcoolique est évaporée dans le vide (le distillat contient de la n-propylamine). Le résidu est neutralisé exactement par HCl N en présence d'o-crésolsulfonaphthaléine (virage du pourpre au jaune). On lave alors à l'éther pour éliminer l'aniline qui s'est formée. La solution aqueuse est alcalinisée par la soude et extraite rapidement à l'éther. La solution étherée, séchée sur de la potasse solide et distillée, fournit 8 g de phénylamino-2 amino-1 propane. Eb., mm : 145°.

Dédoublément de la N'-phénylpropylènediamine en ses isomères optiques.

On pèse exactement 10 g de N'-phénylpropylènediamine pure et 10 g d'acide l-tartrique que l'on dissout dans 25 cm³ d'eau distillée à l'ébullition. On filtre à chaud et on laisse cristalliser. Le l-tartrate obtenu présente comme pouvoir rotatoire $[\alpha] = -39^{\circ},2$ (0,20 g dans 5 cm³ d'eau). Après 2 ou 3 recristallisations dans l'eau, le pouvoir rotatoire se fixe à $[\alpha] = -50^{\circ},5$. On obtient ainsi le l-tartrate de la base lévogyre. Ce sel cristallise avec 1 mol. d'eau. Il fond dans son eau de cristallisation à partir de 100°. Anhydre, il fond à 145°.

Analyse :

Calculé pour C₈H₁₀O₄, C₈H₁₂N₂, OH, N 8,80 OH, 5,7 Trouvé N 8,72 OH, 5,9

On passe aisément du tartrate au *monochlorhydrate* qui présente comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20} = -61^{\circ},5$, ce qui correspond pour la base à $[\alpha]_D^{20} = -76^{\circ},5$.

Pour obtenir la *N'*-phénylpropylènediamine dextrogyre on libère la base des eaux-mères du *l*-tartrate par alcalinisation, on y ajoute un poids égal d'acide *d*-tartrique et on recristallise plusieurs fois dans l'eau le *d*-tartrate obtenu. Il présente les mêmes caractères que son isomère. Son pouvoir rotatoire a été trouvé égal à $[\alpha]_D^{20} = +50^{\circ},4$. On l'a transformé de même en *monochlorhydrate* $[\alpha]_D^{20} = +61^{\circ},8$, soit $[\alpha]_D^{20} = +76^{\circ},8$ pour la base.

II

PRÉPARATION DU PHÉNYLAMINO-1 AMINO-2 PROPANE
ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS.

1° Saponification du phénylamino-1 benzamido-2 propane.

Comme l'alaninol (amino-2 propanol) $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--CH}_2\text{OH}$ s'obtient beaucoup plus difficilement que l'aminopropanol-1,2, j'ai employé pour préparer le phénylamino-1 benzamido-2 propane une autre méthode que pour son isomère. Je suis parti de l'*allylamine*. Cette base, traitée par HBr, fournit la *bromo-2 propylamine* $\text{CH}_3\text{--CHBr--CH}_2\text{--NH}_2$ [Gabriel et Weiner (8); Gabriel et von Hirsch (9)]. Celle-ci, chauffée à 50° en solution aqueuse, se transforme en bromhydrate de la *propylène-imine* $\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2$ (9). On entraîne cette dernière base à la vapeur



d'eau après alcalinisation et on la reçoit dans de l'acide chlorhydrique concentré. On évapore 2 ou 3 fois au bain-marie en présence d'un excès d'HCl concentré et on obtient ainsi la chloro-isopropylamine ou *chloro-1 amino-2 propane*.



[Gabriel et Ohle (10); Smith et Platon (11)].

J'ai benzoylé cette base par le chlorure de benzoyle en présence de bicarbonate de sodium. N'ayant pu faire cristalliser le produit obtenu, je l'ai traité directement par un excès d'aniline. Il y a aussitôt échauffement et prise en masse, réaction due sans doute à la présence de chlorure de benzoyle et d'anhydride benzoïque dans le produit impur utilisé. On chauffe ensuite 1 heure au bain-marie. Après quelques heures de repos on reprend par l'eau et un peu d'éther. Il se sépare du benzanilide que l'on essore et que l'on lave avec un peu d'éther. Les solutions éthérées sont épuisées par HCl dilué. Les solutions acides sont alcalinisées et extraites à l'éther. Le *phényl amino-1 benzamido-2 propane* $\text{CH}_3\text{--CH--CH}_2\text{--NH--C}_6\text{H}_5$



se dépose peu à peu dans la solution éthérée sur les parois du flacon, sous la forme d'un produit blanc qui fond à 115° après recristallisation dans le CCl_4 . On peut augmenter le rendement en évaporant la solution éthérée après l'avoir séchée, puis en chassant l'excès d'aniline dans le vide au bain-marie. On récupère ainsi encore une petite quantité de produit qu'on purifie par recristallisation dans CCl_4 . Rendement total 27 g à partir de 100 g de bromhydrate de bromo-2 propylamine.

L'hydrolyse s'effectue comme pour son isomère par ébullition à reflux pendant 6 heures avec 10 parties d'HCl conc. Après refroidissement on extrait l'acide benzoïque à l'éther; on concentre la solution chlorhydrique dans le vide et on la neutralise exactement au tournesol par de la soude diluée. On décolore la solution neutre par du noir animal; on filtre puis on alcalinise franchement par la lessive de soude et on extrait aussitôt à l'éther. Après séchage et évaporation de l'éther on obtient la *N*-phénylpropylènediamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NHCH}_2\text{--CHNH}_2\text{.CH}_3$.

$$\text{Eb.}_b = 134^{\circ}\text{--}135^{\circ} \quad n_D^{20} = 1,561 \quad d_{20} = 1,0052 \quad \text{RM} = 48,36 \quad \text{Calculé } 48,41$$

Monochlorhydrate F = 148° (recrist. dans la méthyléthylcétone).

Analyse:

Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}$ N 15,01 Cl 18,99 Trouvé N 14,95 Cl 19,25

Tartrate. Aig. F = 170° (recrist. dans alcool à 95°).

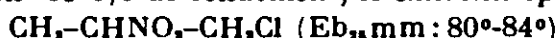
Analyse:

Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$ N 9,33 r u é N 9,28

2° Réduction du phénylamino-1 nitro-2 propane.

Les deux procédés employés pour la préparation de l'isomère de ce dérivé nitré (v. plus haut) sont applicables ici dans les mêmes conditions. On part du *nitro-2 propanol* $\text{CH}_3\text{-CHNO}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ qui, il est vrai, est beaucoup moins facilement accessible que le nitropropanol-1.2. En effet, la synthèse du nitroéthane (à partir duquel on l'obtient) s'effectue avec de très mauvais rendements. D'autre part la condensation du nitroéthane avec le formol en présence de CO_2K_2 , d'après Henry (12) ne fournit pas trace de nitro-2 propanol mais exclusivement du glycol nitro-isobutylique $\text{CH}_3\text{-CNO}_2\text{-(CH}_2\text{OH)}_2$. On ne peut obtenir le nitro-2 propanol qu'en passant par l'intermédiaire de son sel de sodium qui se dépose peu à peu lorsqu'on ajoute 1 mol. de CH_3ONa à un mélange équimoléculaire de nitroéthane et de trioxyméthylène en solution dans l'alcool méthylique [Earl (13)], le rendement de cette réaction ne dépassant pas 50 0/0.

La chloruration de ce nitro-alcool s'effectue comme celle de son isomère. On obtient, avec seulement 15 0/0 de rendement, le *chloronitropropane-1.2*



qui réagit avec l'aniline pour donner le *phénylamino-1 nitro-2 propane* $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{-CHNO}_2\text{-CH}_3$, mais on ne peut pas isoler celui-ci, car il n'est pas soluble dans HCl N , et il est décomposé par les acides forts et par la chaleur avec formation de résines et coloration rouge intense.

Ce corps se forme également par contact prolongé de l'aniline avec le nitro-2 propanol en présence de CO_2K_2 , et aussi au cours d'une troisième réaction qui donne des rendements un peu supérieurs à ceux des deux premières et qui consiste à faire agir à froid pendant quelques jours un excès d'aniline sur le *diéthylamino-nitropropane-1.2* $\text{CH}_3\text{-CHNO}_2\text{-CH}_2\text{N(C}_2\text{H}_5)_2$. (Une réaction analogue a été décrite par Duden, Bock et Reid (14).) L'aniline prend la place de la diéthylamine dans la molécule. On reprend ensuite par l'éther et on lave la solution étherée à l'eau, puis à l' HCl dilué, pour éliminer la diéthylamine et l'excès d'aniline.

Pour obtenir la *N-phénylpropylènediamine* on soumet la solution étherée du dérivé nitré brut à la réduction par l'amalgame d'aluminium, comme dans le cas de son isomère. Le rendement en diamine est d'environ 20 0/0 à partir du diéthylamino nitropropane-1.2.

Dédoublment de la N-phénylpropylènediamine en ses isomères optiques.

Ce dédoublment s'opère de la même façon que celui de la *N'-phénylpropylènediamine* (v. plus haut). Cependant les tartrates sont ici très solubles dans l'eau, aussi est-il préférable de les recristalliser dans l'alcool à 90° dans lequel ils sont moins solubles. D'autre part c'est ici le *l*-tartrate de la base dextrogyre qui se sépare le premier, alors que c'est l'inverse dans le cas de la diamine isomère.

Le *l-tartrate* de la *N-phényl propylènediamine dextrogyre* présente comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{25} = +2^\circ,4$ (0,50 g dans 5 cm^3 d'eau).

Pour le *monochlorhydrate* $[\alpha]_D^{25} = +35^\circ,9$, ce qui correspond pour la base à $[\alpha]_D^{25} = +44^\circ,6$.

Des eaux-mères de cristallisation du *l-tartrate* on isole la *N-phényl propylènediamine lévogyre* à l'état de *d-tartrate* $[\alpha]_D^{25} = -2^\circ,5$.

Monochlorhydrate $[\alpha]_D^{25} = -35^\circ,8$, soit pour la base $[\alpha]_D^{25} = -44^\circ,5$.

3° Réactions du benzanilido chloropropane-1.2 avec les amines.

Comme on l'a vu dans ma précédente note (1), l'action de l'iodochloropropane-1.2 sur l'aniline ne fournit pas l'anilinochloropropane-1.2, mais du propylène et une combinaison iodée instable de l'aniline, suivant la réaction:



J'ai tenté d'obtenir l'anilinochloropropane-1.2 par chloruration (au moyen de SOCl_2) de l'anilinopropanol-1.2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-CH}_2\text{-CHOH-CH}_3$, mais sans résultat: suivant les conditions, l'amino-alcool reste inaltéré ou bien le produit obtenu se décompose, il en est de même si l'on essaye de chlorer l'*acétanilidopropanol-1.2*. Seul le *benzanilidopropanol-1.2*, soumis à l'action du SOCl_2 en présence de pyridine en solution chloroformique (suivant la technique indiquée plus haut pour la préparation du nitrochloropropane-1.2) se transforme normalement en *benzanilido chloropropane-1.2* $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_2\text{-CHCl-CH}_3$.



Je donne ci-après les caractères des différents produits que j'ai préparés au cours de ces essais, aucun d'entre eux n'ayant encore été décrit à ma connaissance.

La condensation de l'aniline et de l'oxyde de propylène en présence de quelques gouttes d'eau en tube scellé à 100° donne naissance à deux aminoalcools :

1° *L'anilinopropanol-1.2* $C_6H_5-NH-CH_2-CHOH-CH_3$.

$Eb_{17} = 167^\circ$ $n_D^{23} = 1,560$ $d_{20} = 1,0535$ $RM = 46,38$ Calculé 46,38

Dosage du groupement $-NH-$ par NO_2H N/2

Substance 0,3760 g Calculé 4,97 cm^3 Trouvé 4,90 cm^3

Chlorhydrate $F = 98^\circ$ (recrist. dans la méthyléthylcétone).

Analyse:

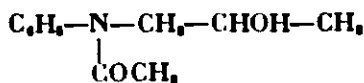
Calculé pour $C_9H_{11}ONCl$ N 7,47 Cl 18,93 Trouvé N 7,45 Cl 18,91

2° *La bis(hydroxy-2-propyl)aniline* $C_6H_5-N(CH_2-CHOH-CH_3)_2$.

$Eb_{24} = 199-200^\circ$ $n_D^{23} = 1,555$ $d_{20} = 1,0694$ $RM = 62,77$

Calculé, 62,53

L'acétylation de l'anilinopropanol par l'anhydride acétique donne l'*acétanilidopropanol*

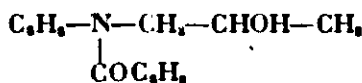


$Eb_{11} = 176^\circ$ $F = 76^\circ$

Analyse:

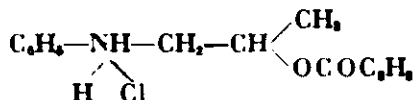
Calculé pour $C_{11}H_{13}O_2N$ N 7,25 Trouvé N 7,15

La benzylation de l'anilinopropanol par la méthode Schotten-Baumann fournit le *benzanilidopropanol-1.2*.



$F = 80^\circ$ (recrist. dans alcool dilué ou dans l'éther). Tablettes blanches.

L'acide chlorhydrique concentré froid transforme lentement ce composé en *chlorhydrate de l'ester benzolique de l'anilinopropanol-1.2*



Fines aiguilles soyeuses, cristallisant dans l'HCl dilué, partiellement dissocié dans l'eau pure. $F. 137^\circ$.

Analyse:

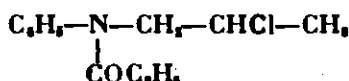
Calculé pour $C_{11}H_{13}O_4NCl$ Cl 12,15 Trouvé 11,98

L'*ester benzolique de l'anilinopropanol-1.2* lui-même est très stable, contrairement aux esters benzoylés d' aminoalcools en général, qui, le plus souvent, se transposent plus ou moins rapidement en hydroxybenzamides dès qu'ils sont libérés de leurs sels. Il distille sans altération à 215°-217° sous 15 mm. et forme des aiguilles incolores, fondant à 60° après recristallisation dans l'alcool dilué (ou dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole).

Analyse:

Calculé pour $C_{11}H_{13}O_2N$ N 5,49 Trouvé N 5,49

La chloruration du benzanilidopropanol fournit le *benzanilidochloropropane-1.2*

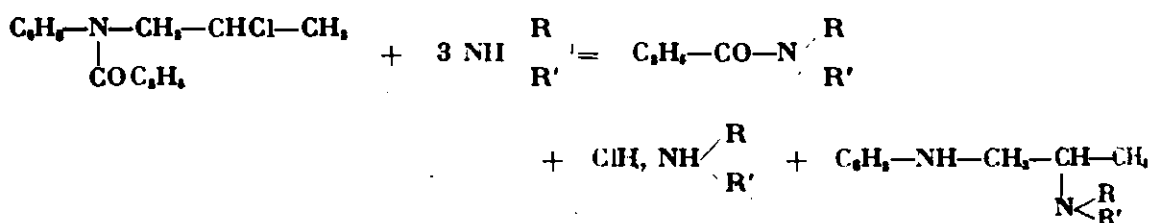


qui cristallise dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole en gros cristaux transparents fondant à 54°.

Analyse:

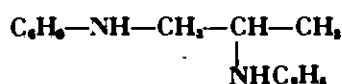
Calculé pour $C_{11}H_{11}ONCl$ N 5,12 Cl 12,95 Trouvé N 5,14 Cl 12,53

J'ai fait réagir ce composé avec diverses amines (monoéthylamine, diéthylamine, pipéridine) en tube scellé à 160° pendant 12 heures, en employant 3 mol d'amine pour 1 mol. de dérivé chloré, sans solvant. Dans tous les cas l'excès d'amine fixe le radical $C_6H_5 \cdot CO-$ pour donner le benzamide substitué correspondant, et l'on obtient directement la N-phénylpropylènediamine substituée à l'azote N', suivant le schéma :



Ces diamines sont des bases fortes qui peuvent être dosées alcalimétriquement en présence de tournesol, ce qui permet de les isoler aisément du milieu réactionnel.

Le phénylamino-1 éthylamino-2 propane



cristallise dans l'éther de pétrole en belles aiguilles brillantes F. 75°.

Analyse :

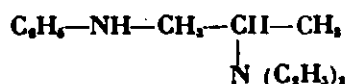
Calculé pour $C_{11}H_{15}N_2$ N 15,72 Trouvé N 15,92

Monochlorhydrat. Tablettes blanches F = 141° (recr. dans méthyléthylcétone).

Analyse :

Calculé pour $C_{11}H_{15}N_2Cl$ N 13,05 Cl 16,51 Trouvé N 13,23 Cl 16,86

Phénylamino-1 diéthylamino-2 propane.

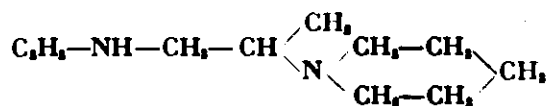


$Eb_{16} = 150^\circ$ $n_D^{23} = 1,521$ $d_{20} = 0,9304$ RM = 67,48 Calculé 67,44

Analyse :

Calculé pour $C_{13}H_{19}N_2$ N 13,58 Trouvé N 13,30

Phénylamino-1 pipéridino-2 propane.



$Eb_{17} = 174^\circ-176^\circ$

Analyse :

Calculé pour $C_{14}H_{19}N_2$ N 12,83 Trouvé N 12,80

L'étude pharmacodynamique des diamines décrites dans ce travail, en même temps que celle de diverses N-phényléthylène-diamines substituées, feront l'objet d'une communication ultérieure.

(1) J. P. FOURNEAU, *Bull.*, 1940, (5) 7, 603. — (2) C. R. NOLLER et R. DINSMORE, *Organic Syntheses*, 13, 20. — (3) H. CERF DE MAUNY, *Bull.*, 1937 (5), 4, 1451 et 1460. — (4) H. BUCHERER, *D. R. P.*, 157.910, *Frdl* 7, p. 779. — (5) R. GRAF et A. THEYERL, *J. prakt. Chemie*, 1934 (2), 140, 39. — (6) I. G. FARBENIND, E. MUNCH, O. SCHLICHTING, *D. B. P.* 561.156, *Frdl* 13, p. 2998. — (7) R. PAUL, *Bull.*, 1940 (5), 7, 298. — (8) S. GABRIEL et J. WEINER, *Ber.*, 1888, 21, 2669. — (9) S. GABRIEL et C. VON HIRSCH, *Ber.*, 1896, 29, 2747. — (10) S. GABRIEL et H. OHLE, *Ber.*, 1917, 50, 804. — (11) L. SMITH et B. PLATON, *Ber.*, 1922, 55, 3143. — (12) L. HENRY, *Bull. Acad. Roy. Belgique*, 1897 (3), 33, 115. — (13) J. C. EARL, F. C. ELISWORTH, E. C. S. JONES et J. KENNER, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 2702. — (14) P. DUDEN, K. BOCK et H. J. REID, *Ber.*, 1905, 33, 2036.

Institut Pasteur.

Laboratoire de Chimie Thérapeutique.

N° 22. — Application du parachor à la classification des composés ioniques; par M. Henri TRICHÉ (15.7.43):

La notion de parachor spécifique définie par $P_s = P/r^3$, r étant le rayon des ions, permet la classification des composés ioniques par famille de corps dont les propriétés chimiques sont voisines. Chaque famille est caractérisée par un parachor spécifique constant: cas des halogénures alcalins, des sulfates, des tungstates, des molybdates, des halogénures d'étain, de germanium, de titane, etc. L'association moléculaire serait caractérisée par un parachor spécifique élevé. A condition que le parachor d'une famille soit bien défini, on peut calculer certains rayons ioniques. Le fait que des composés de propriétés chimiques voisines ont des parachors spécifiques voisins conduit à une nouvelle notion, l'« isochorisme » dont l'isomorphisme pourrait être considéré comme un cas particulier.

On sait que le parachor est une grandeur qui a de remarquables propriétés d'additivité; elle associe au volume moléculaire la tension superficielle. (Voir *Traité de Grignard*: « Parachor et propriétés chimiques », par Paul Pascal.) Soit γ la tension superficielle d'un liquide, D la densité de ce liquide et d la densité de la vapeur. Klemm et MacLeod ont montré que le rapport $\frac{\gamma^{1/4}}{D-d}$ est indépendant de la température jusqu'au voisinage de la température critique.

La grandeur $\frac{\gamma^{1/4}}{D-d} \cdot M$, M étant la masse moléculaire est également indépendante de la température. Sugden a appelé cette expression parachor et la désigne par la lettre P .

$$P = \frac{M}{D-d} \gamma^{1/4}$$

Si la température est assez basse pour que la densité de la vapeur soit négligeable, l'expression devient :

$$P = \frac{M}{D} \gamma^{1/4}$$

$\frac{M}{D}$ est le volume moléculaire du liquide.

Le grand intérêt porté au parachor par les chimistes est dû à ses propriétés d'additivité. Le parachor d'une molécule est égale à la somme de coefficients caractéristiques de chacun des atomes et d'incrémentes qui représentent les liaisons.

L'application à la chimie organique est remarquable et permet de confirmer les formules développées indiquées par d'autres méthodes. Mais l'application aux composés ioniques a été assez restreinte. Dans ce qui suit nous allons indiquer les renseignements que l'on peut tirer du parachor des composés ioniques.

Étude des composés ioniques. — L'expression du parachor est :

$$P = \frac{M}{D} \gamma^{1/4} \quad \text{ou} \quad P = V \gamma^{1/4}$$

V étant le volume moléculaire. Ce volume ainsi défini est le volume total occupé par les molécules et par l'espace compris entre ces molécules. Il dépend donc à la fois du volume réel occupé par les molécules ou par les ions et du volume intermoléculaire.

Nous appellerons volume moléculaire apparent le volume moléculaire défini par l'expression $\frac{M}{d} = V_a$, en réservant le nom de *volume moléculaire réel* V_r , pour un composé ionique à la somme des volumes de chacun des ions.

Nous admettons, et ceci est justifié par la suite, que pour une même famille de composés (bromures alcalins, par exemple), le volume moléculaire apparent est proportionnel au volume réel.

Soit K la constante de proportionnalité :

$$V_a = K V_r$$

$$\text{d'où} \quad P = V_a \gamma^{1/4} = K V_r \gamma^{1/4}$$

Or, le volume V_r peut être calculé connaissant les rayons ioniques r .

$$P = K' \Sigma r^3 \gamma^{1/4}$$

Pour une même famille de composés, les parachors sont donc entre eux dans le même rapport que les volumes réels mesurés à des températures pour lesquelles les tensions superficielles sont égales (1).

Application aux halogénures alcalins. — Nous calculons pour chaque halogénure le rapport $P/\Sigma r^3$ qui est en quelque sorte le parachor par unité de volume, nous l'appellerons *parachor spécifique*. Les parachors des halogénures sont indiqués dans le tableau suivant à double entrée.

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
F ⁻	58,5	82,7		123,1	136,9
Cl ⁻	98,4	124,8	156,6	182,8	188,7
Br ⁻	112,36	143,8	174,3		207,5
I ⁻		170,8	205,2	226,8	242,4

Les rayons ioniques sont les suivants :

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Mémento du chimiste.....	0,90	0,95	1,35	1,50	1,65	1,1	1,81	1,96	2,20
Goldschmidt.....	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65	1,33	1,81	1,96	2,20
Pauling.....	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69	1,36	1,91	1,95	2,16

Les rayons de Goldschmidt (2) ont été obtenus expérimentalement; ceux de Pauling (3) ont été obtenus par une méthode théorique.

Les parachors spécifiques calculés avec les valeurs des rayons ioniques adoptées actuellement sont les suivants :

Tableau des parachors spécifiques des halogénures alcalins.

		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
F ⁻	<i>r</i>	0,78 0,9	0,95 0,98	1,33 1,35	1,49 1,50	1,65
	1,1	32,41 28,40	37,80 36,40	29,60 28,75	26,54 26,16	23,51
	1,33	20,70 18,98	27,77 25,11	23,17 22,65	21,75 21,50	20,00
Cl ⁻	1,81	15,37 14,78	18,39 18,16	18,91 18,66	19,79 19,64	18,11
Br ⁻	1,96	14,04 13,61	17,15 16,98	17,64 17,45	17,78 17,61	17,26
I ⁻	2,20		14,85 14,74	15,78 15,57	16,25 16,17	16,01

Les parachors spécifiques obtenus au moyen des rayons de Goldschmidt sont soulignés. Si l'on ne retient que ces valeurs on obtient le tableau suivant :

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
F ⁻	20,70	25,11	23,17	21,75	20,00
Cl ⁻	15,37	18,16	18,91	19,79	18,11
Br ⁻	14,04	16,98	17,64	17,78	17,26
I ⁻		14,74	15,78	16,25	16,01

En groupant les valeurs obtenues au moyen des rayons adoptés par le *Mémento du Chimiste* on obtient le tableau suivant :

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
F ⁻	18,98	37,80	28,75	26,16	23,51
Cl ⁻	14,78	18,39	18,66	19,64	18,11
Br ⁻	13,61	17,15	17,45	17,61	17,26
I ⁻		14,85	15,57	16,17	16,01

On peut conclure de l'examen de ces tableaux que, sauf pour les fluorures et les sels de lithium, les parachors spécifiques sont les mêmes pour chaque famille.

1^{er} tableau : chlorures, 18,7; bromures, 17,4; iodures, 15,7

2^e tableau : chlorures, 18,7; bromures, 17,1; iodures, 15,65

Pour le lithium on remarque que les parachors spécifiques des halogénures sont nettement inférieurs aux halogénures correspondants des autres halogénures alcalins. Le lithium ne se comporte donc pas comme les autres métaux alcalins et il faut peut-être en chercher la raison dans sa structure électronique. Sous son électron unique qui forme la couche extérieure, il ne possède pas une couche de 8 électrons comme les autres alcalins, mais une couche de 2 électrons. D'ailleurs, au point de vue purement chimique, le lithium occupe une position intermédiaire entre les alcalins et les alcalino-terreux.

Pour les fluorures, les parachors spécifiques sont supérieurs à ceux des autres halogénures. On remarquera que les fluorures présentent une forte association moléculaire. Si les fluorures avaient un parachor spécifique voisin des parachors des autres halogénures, celui-ci devrait être de l'ordre de 20,2; l'écart entre les parachors spécifiques des iodures, bromures et chlorures étant d'environ 1,5.

On peut donc, en généralisant, dire que les sels formés par les ions alcalins (sauf Li⁺) associés au même anion ont le même parachor spécifique (4).

Cas des nitrates alcalins. — Les parachors des nitrates sont les suivants :

	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
NO ₃ ⁻	152,9	189,0	197,9	218,0

Les rayons ioniques trouvés par Goldschmidt ont les valeurs suivantes : N^{+} 0,1 A, O^{--} 1,32 A. Les parachors spécifiques ont pour valeurs :

NO_3^{--}	Li^{+} 17,83	Na^{+} 19,49	K^{+} 20,43	Rb^{+} 19,26	Ca^{+} 19,14
-------------	-------------------	-------------------	------------------	-------------------	-------------------

La moyenne des parachors spécifiques obtenue en laissant de côté celui du nitrate de lithium, est de 19,6.

Cas des sulfates alcalins. — Les parachors des sulfates sont les suivants :

SO_4^{--}	Li^{+} 216,0	Na^{+} 261,1	K^{+} 328,0	Rb^{+} 361,8	Cs^{+} 388,8
-------------	-------------------	-------------------	------------------	-------------------	-------------------

Les rayons ioniques de Goldschmidt ont les valeurs suivantes : S^{++} 0,34 A, O^{--} 1,32 A. Les parachors spécifiques ont pour valeurs :

SO_4^{--}	Li^{+} 22,24	Na^{+} 23,48	K^{+} 23,52	Rb^{+} 22,63	Cs^{+} 21,34
-------------	-------------------	-------------------	------------------	-------------------	-------------------

Cas des molybdates alcalins. — Pour Mo^{++++} , on prendra la valeur calculée par Pauling, 0,62 A. Les parachors sont :

MoO_4^{--}	Na^{+} 288	K^{+} 367
--------------	-----------------	----------------

Les parachors spécifiques ont pour valeurs :

MoO_4^{--}	Na^{+} 25,44	K^{+} 25,90
--------------	-------------------	------------------

Cas des tungstates alcalins. — Nous ne connaissons pas la valeur du rayon de W^{++++} . Nous calculerons le parachor spécifique de la famille Ps en prenant comme inconnues le rayon de WO_4^{--} et Ps. Les parachors sont :

$$\begin{array}{ccc} WO_4^{--} & Na^{+} & K^{+} \\ & 300 & 373 \\ \hline \frac{300}{x^2 + 2 \cdot (0,95)^2} & = & \frac{373}{x^2 + 2 \cdot (1,33)^2} = Ps \end{array}$$

d'où $Ps = 25,8$.

Cas des métaphosphates alcalins. — Les rayons de Goldschmidt sont connus : les parachors sont :

PO_3^{--}	Na^{+} 178,1	K^{+} 204,4
-------------	-------------------	------------------

Les parachors spécifiques ont pour valeurs

PO_3^{--}	Na^{+} 22,59	K^{+} 32,99
-------------	-------------------	------------------

Cas des halogénures de phosphore. — On connaît les parachors de PCl_3 et PBr_3 , qui sont respectivement 190 et 242,9. Nous n'avons pas trouvé le rayon de l'ion P^{+++} dans la littérature. En procédant comme pour les tungstates alcalins on trouve un parachor spécifique égal à 10,4.

Autres composés. — Nous avons calculé les parachors spécifiques des composés suivants (les parachors sont indiqués entre parenthèses) :

$ClAg$ (98,8), NO_3Ag (157,2), Cl_2Ca (177), Cl_2Ba (215), Br_2Al (457,6), NO_3Ti (177,5), $TiCl_4$ (262,5), $GeCl_4$ (253,2), $GeBr_4$ (309), $SnCl_4$ (272,8), $SnBr_4$ (325,8), $PbCl_4$ (194,4) (le rayon de Pb^{++} 1,32 A n'a pas été calculé par Goldschmidt), $AsCl_3$ (212,0), $AsBr_3$ (253,5), $SbCl_3$ (227,4).

Tableau des parachors spécifiques. — Le tableau à double entrée indique les parachors spécifiques que nous avons pu calculer. Le parachor spécifique de $SnCl_4$, par exemple, se trouve au croisement des lignes partant de Cl^- et Sn^{++++} .

Sur une ligne horizontale nous avons disposé les ions positifs en plaçant à gauche les ions à caractère métalloïdique et à droite les ions à caractère métallique. La colonne verticale des ions négatifs sépare les ions positifs en ces deux groupes.

Nous avons encadré les parachors spécifiques formant une famille plus ou moins

Sn+++	Ge+++	Ti+++	Al+++	Sb+++	As+++	P+++	H+	F-	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+	Ag+	Tl+	Ca++	Sr++	Ba++	Pb++
11,31	10,64	10,84		12,28	11,70		8,1 (*)	Cl	20,70	25,11	23,17	21,75	20,00			12,44	13,47		13,73
10,67	10,23		10,04		11,06	10,04	8,1	Br-	15,37	18,16	18,91	19,79	18,11	18,40					
							8,1	J-	14,04	16,98	17,64	17,78	17,20						
							7,1 (*)	N---		14,74	15,78	16,25	15,01						
							7,1	P---											
							7,1	As---											
								NO-	17,88	19,49	20,43	19,26	18,14	18,84	17,89		17,16	16,84	
								PO-		22,59	21,99								
								SO-	22,24	23,48	25,52	22,63	21,84						
								WO-		25,44	25,90								
								MoO-		25,8	25,8								

(*) Voir le mémoire suivant.

Discussion.

Analogie des propriétés et valeur du parachor. — Les halogénures alcalins, sauf ceux du lithium, se groupent bien par famille, en particulier si l'on considère chaque halogénure séparément. Le lithium s'écarte un peu des alcalins pour se placer entre eux et les alcalino-terreux. Même remarque si l'on considère le nitrate de lithium.

Le parachor spécifique du chlorure d'argent place le métal près des alcalino-terreux, mais celui du nitrate le place près des alcalins, ce qui est conforme à l'isomorphisme entre le nitrate d'argent et le nitrate de sodium.

Le thallium monovalent (nitrate) se place entre le lithium et les alcalino-terreux. On sait que le thallium présente des analogies avec les métaux alcalins.

Le chlorure de plomb (valence 2) a un parachor spécifique voisin de celui des alcalino-terreux. Le plomb bivalent se rapproche d'ailleurs des alcalino-terreux, tout au moins au point de vue de l'isomorphisme.

Considérons maintenant les parachors spécifiques d'éléments à caractère métalloïdique. Les 3 ions Sn^{++++} , Ge^{++++} , Ti^{++++} ont une parenté chimique qui est confirmée par les valeurs voisines de 5 parachors spécifiques de chlorures et de bromures. Pour les halogénures d'arsenic et d'antimoine on trouve également des parachors spécifiques voisins.

Mais pour tous ces halogénures on peut faire une remarque analogue à celle que nous avons fait pour les halogénures alcalins. La famille est bien définie en considérant chaque halogénure séparément; elle est moins bien définie en considérant l'ensemble des halogénures.

On remarquera que, d'une manière générale, les parachors spécifiques vont en croissant pour une même famille lorsqu'on passe de l'iode au brome puis au chlore. Ceci est vérifié par les halogénures alcalins, pour les halogénures de germanium et d'étain et les halogénures d'arsenic.

Nous avons rangé le bromure d'aluminium parmi les halogénures métalloïdiques, à cause de la faible valeur de son parachor spécifique. Ce bromure, auquel on attribue la formule Al_2Br_3 , doit se comporter comme le chlorure. Pour ce dernier la conductibilité électrique à l'état fondu est très faible de l'ordre de celle de HCl . On admet que l'ion central est enveloppé. En outre, Bliz et Voigt admettent que le chlorure solide possède un réseau de coordination ou un réseau lamellaire et, au contraire, que le chlorure fondu est formé de molécules séparées. La valeur du parachor spécifique du bromure d'aluminium conduit à le ranger avec les dérivés d'éléments à caractère métalloïdique; voyons si, par ailleurs, on ne connaît pas d'argument en faveur de cette théorie. D'après Kossel le caractère métallique d'un élément ne dépend que de son enveloppement plus ou moins grand par les autres ions. La différence entre le chlorure de sodium ($P_s = 18,16$ et le tétrachlorure d'étain ($P_s = 11,31$) s'explique non pas par un état métallique plus grand pour le sodium que pour l'étain mais par le degré d'enveloppement. L'ion Sn^{++++} est plus petit que l'ion Na^+ et ayant une valence plus grande que l'ion Na^+ est donc plus enveloppé. On explique de la même manière que l'ion Al^{+++} de rayon 0,57 Å étant très enveloppé par les ions Br^- (1,96 Å) ait perdu son caractère métallique et son parachor spécifique doit donc se placer à côté de ceux des chlorures d'étain, de titane ou d'antimoine. La valeur du parachor spécifique ne fait que confirmer les autres propriétés. Bien que le bromure d'aluminium réponde à la formule Al_2Br_3 , il ne faudrait pas en conclure que ce composé présente une association moléculaire; nous verrons plus loin que dans ce cas le parachor spécifique aurait au contraire une valeur élevée. Sugden a d'ailleurs proposé une formule développée où les atomes d'aluminium sont reliés entre eux par les atomes de brome (5).

Association moléculaire et parachors spécifiques. — Les sulfates alcalins forment une famille dont le parachor spécifique est assez élevé. On rapprochera de ces composés les tungstates et les molybdates dont les parachors spécifiques sont voisins. On sait que le tungstène présente des analogies avec le molybdène et avec le soufre. Les tungstates de potassium, de rubidium et de césium sont isomorphes des sulfates. Il existe des tungstates acides analogues aux sulfates acides et des molybdates doubles des métaux alcalins.

D'autre part, comme les fluorures, les sulfates, les tungstates et les molybdates ont un parachor spécifique élevé et comme pour les fluorures on peut rattacher cette valeur élevée à une association moléculaire. On peut dire qu'il y a association par dipôles. De même qu'il existe des fluorures acides et des fluorures neutres, il existe deux séries de sels de l'acide sulfurique: les sulfates acides et les sulfates neutres et en outre des composés intermédiaires entre les deux termes (6). Les molécules de sulfates neutres alcalins sont donc associées comme les molécules

de fluorures. La formule $(SO_4M_2)_2$ représenterait les propriétés chimiques tout en étant d'accord avec la classification des composés associés d'après la valeur élevée de leurs parachors spécifiques.

Classification des corps et parachors spécifiques. — On remarquera que les parachors spécifiques des composés dont le cation a un caractère métalloïdique et situés à gauche du tableau ont une valeur moins élevée que ceux des composés dont le cation a un caractère métallique et situés à droite. La notion de parachor spécifique permet donc de retrouver la classification générale en éléments métalliques et éléments métalloïdiques. On remarquera que les parachors spécifiques sont d'autant plus voisins que les propriétés des composés sont plus voisines.

Calcul des rayons ioniques. — Le calcul d'un rayon ionique au moyen des parachors spécifiques peut, théoriquement du moins, permettre de fixer la constitution moléculaire. Suivant la valeur trouvée pour un rayon ionique on peut déterminer la valence de l'élément dans la molécule considérée. Mais pour que cette détermination soit possible pratiquement, il faut que la grandeur de l'ion examiné soit du même ordre que celles des autres ions de la molécule. C'est ainsi que, pratiquement, on ne pourrait déterminer avec précision la grandeur de l'ion S^{++++} associé à 4 ions O^{--} . Pour que le calcul soit possible il faut en outre que les deux composés (2 sels alcalins, par exemple) qui permettent de résoudre les équations avec r et Ps comme inconnues, présentent le même degré d'association.

La notion de parachor spécifique d'une famille et l'analogie chimique. — La notion de parachor d'une famille de composés ioniques paraît bien établie. Le parachor spécifique est un invariant pour une famille au même titre que le parachor est un invariant pour un corps pur. Il a pour expression :

$$Ps = \frac{P}{\Sigma r^3} = \frac{M}{d} \frac{\gamma^{1/4}}{\Sigma r^3}$$

Le fait qu'on a pu dégager la notion de parachor spécifique d'une famille signifie que pour les composés de cette famille le volume apparent dans un sel fondu est proportionnel au volume réel des ions dont l'ensemble peut être assimilé à une molécule; la comparaison étant faite à des températures pour lesquelles les tensions superficielles sont égales. Cette condition étant remplie, on peut encore dire que pour une même famille et dans les corps fondus le rapport du volume des vides entre les ions et du volume des ions constituant la molécule est constant. C'est ce rapport qui est caractéristique d'une famille de corps ayant des propriétés chimiques voisines. Ces composés ayant le même parachor spécifique, on peut, pour faciliter le langage, dire qu'ils sont isochors. On pourrait également désigner par le terme isochor le parachor d'une famille. On est alors amené à comparer la notion d'isomorphisme et celle d'isochorisme. Par exemple les tungstates alcalins sont isomorphes des sulfates et, comme eux, peuvent former des sels acides. L'isomorphisme est expliqué par le fait que les ions sulfates et tungstates ont à peu près la même grandeur puisqu'ils sont égaux au volume de 4 ions O^{--} . Mais on sait qu'il n'est pas nécessaire ni suffisant que 2 corps soient isomorphes pour qu'ils soient analogues chimiquement. L'analogie des propriétés chimiques des tungstates et des sulfates est sans doute mieux expliquée par le fait qu'ils sont isochors. L'« isochorisme » serait donc une condition nécessaire pour que des composés aient des propriétés chimiques voisines. C'est le cas des bromures et des iodures alcalins qui ne sont pas isomorphes mais qui sont sensiblement isochors. On pourrait considérer l'isomorphisme comme un cas particulier de l'isochorisme : le rapport du volume apparent au volume réel serait le même pour 2 composés et, en outre, les volumes réels seraient les mêmes.

Pour la bibliographie générale sur les parachors se reporter à l'article Parachor et constitution chimique, par Paul PASCAL *Traité de Grignard*, tome II.

(1) A. BERTHOUD, *Précis de Chimie Physique*. — (2) V. M. GOLDSCHMIDT, *Ber.*, 1927, 60, 1263. — (3) L. PAULING, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 765. — (4) TRICHÉ, *C. R.*, 1943, n° 19, t. 216, 10 mai, p. 641. — (5) X. SUGDEN, *Parachor et Constitution chimique*, *J. C. S.*, 1929, p. 316-330. — (6) P. PASCAL, *Les acides minéraux*, fascicule II, 1930-1931, librairie Guillon.

(Institut de Chimie de Toulouse. Chimie générale.)

N° 23. — La constitution des acides halogénés. Application de la notion de parachor spécifique à la détermination du rayon de l'ion hydrogène H^+ ; par Henri TRICHÉ (15.7.43).

La notion de parachor d'une famille de composés de propriétés chimiques analogues permet le calcul des rayons ioniques. L'application faite aux acides halogénés fournit une valeur de l'ordre de 1 Å pour le rayon de l'ion H^+ associé à un autre ion négatif. Le rayon de l'ion H^+ dans un composé (acides halogénés, NH_3 , PH_3 , OH^-) est sensiblement égal à la distance du noyau H^+ au noyau de l'ion négatif. Celui-ci se dilate d'un volume égal à celui de l'ion H^+ qui y est introduit. L'ion négatif se comporte comme un ion très petit par rapport à l'ion H^+ . Les résultats obtenus sont, en particulier, en accord avec les structures cristallines trouvées au moyen des rayons X.

Dans un mémoire précédent nous avons indiqué la possibilité de calculer un rayon ionique connaissant les parachors P_1 et P_2 de 2 composés et un nombre suffisant de rayons ioniques.

$$\frac{P_1}{\sum r_i} = \frac{P_2}{\sum r_i} = P_s$$

On prend comme inconnues le parachor spécifique de la famille P_s et le rayon ionique inconnu r . Le calcul de r sera d'autant plus exact que les propriétés des 2 composés seront plus voisines et par suite que le parachor spécifique sera mieux défini. En particulier si les deux composés peuvent présenter une association moléculaire, il faut que le degré d'association soit le même.

Sans attacher une valeur trop grande à cette méthode, il est intéressant de l'appliquer au cas particulier important de l'ion H^+ . Les rayons X ne peuvent donner d'indication sur l'ion H^+ , à cause de l'absence d'électrons et, pour cette dernière raison, on admet que l'ion H^+ est extrêmement petit et a un rayon pratiquement nul. Appliquons donc la méthode du parachor spécifique aux acides halogénés et s'il ne faut pas s'attendre à une précision extrêmement grande, du moins l'ordre de grandeur trouvé pour la valeur du rayon de H^+ sera une indication intéressante.

Dans une note précédente (1) nous avons indiqué ce calcul et nous allons développer les arguments en faveur d'un rayon qui n'est pas nul.

Les acides halogénés sont formés par un ion halogène négatif et un ion hydrogène positif. On connaît les parachors des 3 acides : HCl , 67,8; HBr , 81,4; HI , 105,3. Les rayons des ions halogènes sont connus : Cl^- 1,81 Å; Br^- 1,96 Å; I^- 2,20 Å. Désignons par x le rayon de H^+ et par P_s le parachor spécifique de la famille :

$$\frac{67,8}{x + (1,81)_2} = \frac{81,4}{x + (1,96)_2} = \frac{105,3}{x + (2,20)_2} = P_s$$

Les parachors de ClH et BrH donnent $x = 1,27$ Å et $P_s = 8,58$. Les parachors de BrH et IH donnent $x = 1,46$ Å et $P_s = 7,61$.

L'ion H^+ n'ayant pas d'électrons ne se comporte pas comme les autres ions positifs. On admet qu'il se rapproche de l'ion halogène et que, par suite, celui-ci subit une grande déformation. Le noyau de l'ion H^+ ne subit pas de répulsion de la part des électrons de l'ion halogène, sa position d'équilibre est déterminée par la répulsion qui se produit entre les 2 noyaux (2).

Or, on connaît les distances des noyaux de l'ion halogène et de l'ion H^+ ; cette distance d a été trouvée en considérant les moments d'inertie des molécules (3). Pour HCl $d = 1,265$ Å; pour HBr $d = 1,407$ Å. Si l'on compare ces distances aux rayons trouvés, on est amené à admettre que pour l'ion H^+ , l'ion halogène a un rayon très faible. Cependant l'ion halogène se dilate d'un volume égal à la partie de l'ion H^+ qu'il renferme; le volume réel de la molécule d'acide étant toujours la somme des volumes de chacun des ions.

En résumé le noyau de l'ion H^+ se trouve à l'intérieur de l'ion halogène dilaté, à moins qu'il y soit complètement enfermé si l'on admet que l'ion halogène est déformé.

Confrontation de ces conclusions avec les autres résultats connus.

Volume moléculaire. — Le rayon de l'ion H^+ étant du même ordre de grandeur que ceux des ions alcalins, on doit s'attendre à un volume moléculaire pour HCl solide de l'ordre de ceux des halogénures alcalins. Or, les volumes moléculaires apparents à l'état solide définis par le rapport de la masse moléculaire à la densité sont : HCl (24,6), $NaCl$ (27), $LiCl$ (20).

Réseau moléculaire. — La position particulière de l'ion H^+ par rapport à l'ion halogène, ne semble pas devoir faire hésiter sur la nature de la liaison qui est ionique. D'autre part, il semble bien établi que la cristallisation des acides halogénés se fait sous la forme de réseaux moléculaires et non pas de réseaux ioniques.

Or, on admet que la valeur élevée du volume moléculaire apparent est un argument en faveur de la cristallisation en un réseau moléculaire. Cet argument doit être abandonné, car si le volume apparent est de l'ordre de ceux des halogénures alcalins, il en est de même du volume réel. Il est plus logique d'expliquer la formation du réseau moléculaire par la forme particulière de la molécule HCl (l'ion H^+ étant partiellement ou complètement noyé dans l'ion halogène dilaté) dont l'ensemble est neutre.

Grandeur de la maille cristalline. — L'étude aux rayons X (4) a montré que la maille contient 4 molécules et a le volume suivant :

Pour HCl $162 \cdot 10^{-24}$ et $154,7 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

Pour HBr $192 \cdot 10^{-24}$ et $190 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

suivant la température.

Les parachors de HCl et HBr permettent de faire le calcul de Σr_i (r étant le rayon d'un ion). Nous pouvons donc calculer une valeur inférieure de la grandeur de la maille de HCl et HBr .

Pour HCl $\Sigma r_i = 7,97$. Le volume réel de 4 molécules est donc $135,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Pour HBr $\Sigma r_i = 9,57$ ou $10,63$ suivant que le calcul a été effectué à partir des parachors de HCl et HBr ou HBr et HI . Le volume réel de 4 molécules est donc de $178,05$ ou $160,30 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ suivant la valeur adoptée pour Σr_i . On vérifie ainsi que les volumes réels des molécules dans la maille sont inférieurs aux volumes correspondants des mailles.

Comparaison de la molécule HCl et de l'atome d'argon. — D'après Van Arkel et Boer (5), on se représente la molécule d'acide chlorhydrique comme une atmosphère électronique entourant 2 noyaux. « De l'extérieur on ne distingue guère, dans le cas de l'acide chlorhydrique, par exemple, s'il s'agit d'un noyau porteur de 18 charges ou d'un noyau de 17 charges (chlore) et d'un ion H^+ ; la molécule d'acide chlorhydrique doit donc présenter certaines analogies avec l'argon. Elle montre toutefois une certaine symétrie, mais une élévation de température fait naître dans le réseau cristallin une rotation qui entraîne finalement l'effacement complet de cette symétrie. L'acide chlorhydrique se comporte d'une manière analogue à l'argon dont il possède d'ailleurs, et très exactement, le réseau cristallin. »

L'acide chlorhydrique cristallise dans le système cubique à faces centrées (au moins dans un certain domaine de températures), la maille contient 4 molécules. L'argon cristallise également dans le système cubique à faces centrées et la maille contient 4 atomes. Dans le cas de l'argon, on a calculé le diamètre de l'atome dans les cristaux en supposant que dans le réseau cristallin les atomes se comportent comme des sphères rigides en contact. Ce diamètre a pour valeur $3,84 \text{ \AA}$ et le rayon $1,92 \text{ \AA}$.

L'analogie étant très grande entre HCl solide et l'argon solide au point de vue de la cristallisation, on peut aussi admettre que les molécules d'acide chlorhydrique sont des sphères rigides en contact et connaissant les dimensions de la maille cristalline calculer le rayon de l'ion H^+ . Le réseau cristallin de l'acide chlorhydrique est un réseau cubique à faces centrées et la maille contient 4 molécules. D'après Natta (4), l'arête de la maille est $5,46 \text{ \AA}$ et on peut calculer la distance des centres de 2 molécules. Cette distance est de $3,87 \text{ \AA}$ d'où l'on déduit le rayon de la molécule $1,93 \text{ \AA}$. On calcule ensuite le cube de ce rayon : $7,189$. Connaissant le rayon de l'ion Cl^- on trouve pour le rayon de l'ion H^+ : $1,08 \text{ \AA}$. Il faut remarquer que tous ces calculs sont faits en supposant que la molécule d'acide chlorhydrique est sphérique, ce qui n'est pas exact, puisque la réfraction moléculaire indique une grande déformation de l'enveloppe électronique de l'ion Cl^- par l'ion H^+ . La concordance entre les valeurs du rayon trouvées au moyen des parachors ($1,27 \text{ \AA}$) et celle trouvée par les rayons X ($1,08 \text{ \AA}$) est donc acceptable. Il faut remarquer en outre que la valeur $1,27 \text{ \AA}$ obtenue en combinant les parachors de HCl et HBr est un rayon moyen, intermédiaire entre ceux de H^+ dans HCl et dans HBr .

Conductibilité électrique. — On sait que la conductibilité électrique de l'acide chlorhydrique pur est extrêmement faible. La forme particulière de la molécule explique bien ce fait. Puisque les 2 ions s'interpénètrent, leur ensemble forme un dipôle et le champ électrique ne peut avoir qu'un effet d'orientation.

Réfraction moléculaire. — Les résultats obtenus par l'étude des réfractions moléculaires ont montré que les orbitales électroniques des ions halogènes sont déformées par l'ion H^+ et l'on avait déjà été conduit à admettre que cet ion formé par un noyau reste dans l'enveloppe électronique. L'étude des parachors confirme ce fait en donnant quelques précisions sur la grandeur de l'ion H^+ et la déformation qui en résulte pour l'ion halogène.

Détermination du rayon de l'ion H^+ dans les composés NH_3 , PH_3 , AsH_3 .

Les parachors de ces 3 composés sont respectivement : 60,3, 94,5, 104,2. On connaît les rayons ioniques de N^{+++} , P^{+++} , As^{+++} qui ont respectivement pour valeur 1,71, 2,12, 2,22 Å. Comme dans le cas des acides halogénés, désignons par α le rayon inconnu de H^+ et par P_s le parachor de la famille. Les rayons ioniques utilisés ont été calculés par Pauling. Au moyen des parachors de NH_3 et PH_3 , on tire $\alpha = 1,00$ Å; ceux de PH_3 et AsH_3 donnent la valeur $\alpha = 1,42$ Å. Les parachors spécifiques trouvés ont pour valeurs 7,5 et 6,8.

Comme pour les acides halogénés, il est intéressant de comparer les rayons trouvés, à la distance des noyaux. Ces distances obtenues par divers auteurs en analysant le spectre de bande sont les suivantes : distance N-H : 1,02 Å; distance P-H : 1,5 Å. Pour ces composés la concordance entre le rayon de l'ion H^+ et la distance des noyaux de l'ion central à l'ion H^+ est encore meilleure que dans le cas des acides halogénés.

Remarque. — Nous sommes donc amenés à conclure que le rayon de l'ion H^+ dans un composé est sensiblement égal à la distance des noyaux. Voyons si cette conclusion subsiste en considérant les ions contenant l'ion H^+ et dont on connaît le rayon.

Pour l'ion OH^- , on admet qu'il y a pénétration de l'ion H^+ jusqu'au noyau de l'ion O^{--} . Il se forme ainsi un ion analogue à l'ion F^- ; les 2 ions OH^- et F^- ont d'ailleurs des rayons de valeurs voisines, 1,34 et 1,33 Å, ce qui confirme bien l'hypothèse précédente. Mais cette hypothèse est encore vérifiée en considérant les valeurs des rayons OH^- et O^{--} (1,34 et 1,35 Å). En effet la règle que nous avons trouvée précédemment peut s'énoncer comme suit : le rayon de l'ion H^+ dans un composé est sensiblement égal à sa distance au noyau de l'autre ion. Celui-ci se dilate d'un volume égal à celui de l'ion H^+ qui s'y est introduit. Appliquons ces considérations à l'ion OH^- ; l'ion H^+ pénètre jusqu'au noyau de l'ion O^{--} , par conséquent sa distance au noyau est nulle et son rayon également. L'ion O^{--} ne se dilate donc pas par l'introduction de l'ion H^+ et par suite l'ion OH^- a sensiblement le même rayon que l'ion O^{--} .

Les résultats précédents ne sont pas applicables à l'ion NH_4^+ dont le rayon a pour valeur 1,41 Å; dans ce cas il y a peut-être non seulement déformation des orbites électroniques de l'ion N^{+++} , mais modification de la distribution des électrons.

Conclusion. — Dans les acides halogénés, les composés tels que NH_3 , PH_3 , AsH_3 , l'ion OH^- , l'anion a un rayon très petit vis-à-vis de l'ion H^+ , mais il se dilate d'un volume égal à la partie de l'ion H^+ qu'il renferme. L'ion H^+ aurait un rayon légèrement variable suivant les composés et approximativement égal à la distance des 2 noyaux. Bien que le rayon de l'ion H^+ ait toujours été considéré comme très petit, les valeurs trouvées ne sont pas en contradiction avec les autres résultats connus. Le rayon de l'ion H^+ peut d'ailleurs être considéré comme nul quand ce ion est seul et avoir une valeur relativement grande quand ce ion est à l'intérieur d'un anion.

(1) H. TRICHÉ, C. R., n° 22, 1943, 216, 737, 31 mai. — (2) VAN ARKEL et DE BOER, *La valence et l'électrostatique*, Alcan, p. 39. — (3) *Ibid.*, p. 111. — (4) NATTA, *Structure et polymorphisme des acides hydrohalogénés*, Gazz. chim. ital., 1933, 63, 425-439. — (5) VAN ARKEL et DE BOER, *La valence et l'électrostatique*, Alcan, p. 39.

(Institut de Chimie de Toulouse. — Chimie générale.)

**N° 24. — Études complémentaires sur la viscosité des liquides.
Application aux carburants; par Raymond LAUTIE (8.9.43).**

Discussion des diverses formules usuelles reliant la viscosité à la température et au volume spécifique.

Règles permettant d'étudier d'une part la constitution moléculaire des liquides purs et, d'autre part, la composition et l'état moléculaire de mélanges même complexes, tels que les carburants et les lubrifiants.

Règle générale de la température. — Depuis les recherches de Coulomb (1784) et surtout celles très minutieuses de Poiseuille (1843), on sait que la fluidité ϕ , inverse de la viscosité (η), est une fonction continue croissante de la température absolue $T = 273^\circ + t$. On admit d'abord qu'elle variait linéairement. Ceci s'avéra vite insuffisant pour un intervalle de températures notable. Même un trinôme du second degré traduit mal les variations.

D'expériences précises, dues en particulier à Thorpe et Rodger (1895), j'ai déduit (1), dès 1939, une relation empirique très générale et d'une grande approximation :

$$[1] \quad \varphi = \frac{(a + b \cdot T)^x}{(c - T)^y}$$

Les trois constantes (a), (b) et (c) caractérisent assez bien le liquide pur normal. Les exposants (x) et (y) renseignent plutôt sur son état d'association moléculaire. Représentant bien les faits sur une grande échelle de températures, tant pour le liquide normal que pour les mélanges complexes polymérisés, la formule précédente contient comme cas particuliers, celle de Graetz (1888) avec $x = y = 1$; celle de Slotte (1889) avec $y = 0$; celle de Batschinski (1911) avec $a = y = 0$ et $x = 3$, qui toutes sont surtout correctes autour de 20°. A défaut d'une grande exactitude, leur simplicité indéniable rend les calculs commodes et rapides pour l'usage courant.

Je perds peu en précision, particulièrement avec les liquides habituels, en posant $a \doteq 0$. Cette nouvelle formule à quatre constantes semble même *a priori* plus correcte au point de vue théorique. En effet, au zéro absolu, la fluidité doit être nulle. En général, j'utilise plutôt cette forme simplifiée, très suffisante, même pour de larges battements de température. Dans ces conditions, l'exposant (x) s'écarte peu de trois pour les fluides purs pratiquement normaux et la constante (c) représente à peu près la température absolue critique. En admettant qu'il en est vraiment ainsi, l'exposant (y) oscille légèrement autour de 3/10. Remarquons d'autre part que la densité absolue $D = 1/u$ est, dans ces conditions, proportionnelle à $(T_c - T)^{0.2}$.

J'en déduis :

$$[2] \quad \varphi = A \cdot u \cdot T^3$$

elle-même, cas particulier de ma relation générale plus précise, que je justifierai plus loin :

$$[2 \text{ bis}] \quad \varphi = B \cdot u^x \cdot T^y$$

dans laquelle les exposants (x) et (y) voisinent avec l'unité et trois. Par exemple, pour l'octane normal, je trouve $x = 1$ et $y = 2,81$.

En conséquence, dans un viscosimètre du type Baume, la durée d'écoulement d'un liquide varie sensiblement comme la puissance troisième de la température absolue. Je peux améliorer [2] d'une façon différente de [2 bis], en écrivant (1) comme je l'ai déjà proposé :

$$[3] \quad \varphi = C \cdot u \cdot (1 + b \cdot T)$$

Dans un domaine restreint de température, la densité est presque invariable par rapport à la température. Je retrouve alors la règle de Batschinski (1911) qui considère la fluidité comme proportionnelle à la puissance cubique de la température absolue et plus exactement à une puissance positive de celle-ci. Mais les formules [1], [2] et [3] en montrent l'insuffisance dans le cas général.

Règle de la racine cubique. — Gartenmeister (2), puis Dunstan, Thole et Benson (3) ont admis qu'à 25° :

$$[4] \quad \frac{n}{M^{\frac{1}{3}}} \cdot 10^3 = 7,5$$

pour les liquides purs normaux, de masse M . La constante (7,5) devient anormalement élevée avec les liquides associés, tels que l'acide acétique et l'alcool méthylique. En réalité, je trouve que la constante précédente varie régulièrement dans une série normale directement homologue. En tenant compte de la règle de Batschinski, j'arrive en définitive à :

$$[5] \quad T^{\frac{2}{3}} \cdot n^{\frac{1}{3}} = a \cdot M + b$$

Le coefficient (a), indépendamment de T , est le même pour toutes les séries organiques. Si la constante (b), indépendante de T et seule caractéristique de la série organique considérée, vaut zéro, je retrouve exactement [4]. Pour des masses infinies, pratiquement pour des masses élevées, la formule [5] se confond avec [4]. Mais alors ni [4], ni [5] ne sont correctes, pas même assez approchées. En effet, elles ne s'appliquent qu'à des fluides peu visqueux, c'est-à-dire de faibles masses. Donc, la règle [4], envisageable comme une règle limite, n'est que rarement satisfaisante.

Plus particulièrement, j'obtiens à 20° :

$$\sqrt[3]{10^3 \cdot n} = 0,1895 \cdot M + b$$

où la constante (b), très influencée par les diverses isoméries, vaut (1,95) pour les acycliques directs de moins de douze atomes de carbone.

La règle [5] explique la règle des mélanges que j'ai proposée (4) antérieurement :

$$[6] \quad 100 \cdot \sqrt{n} = x \sqrt{n_1} + (100 - x) \cdot \sqrt{n_2}$$

où (n_1) et (n_2) sont les viscosités des deux liquides purs, et où (x) est le nombre de molécules du liquide 1 pour cent molécules du mélange. On l'étend facilement aux mélanges complexes. Précise pour les liquides volatils, pour les essences légères, elle s'applique moins bien aux pétroles et mal aux huiles lourdes et aux lubrifiants. Chaque fois qu'elle n'est pas vérifiée, on peut affirmer que l'un au moins des constituants du mélange est anormal ou trop visqueux, ou que le mélange est le siège de réactions chimiques ou de polymérisations importantes.

Dans l'intervalle usuel (0°-40°), conformément à la règle de Batschinski, la racine cubique de la viscosité multipliée par la température absolue est une constante qui ne dépend que de la constitution moléculaire du liquide. Je remarque que cette constante, indépendante de la température dans ce domaine étroit mais suffisant, est fonction linéaire de la masse moléculaire, donc du nombre (p) d'atomes de carbone pour les fluides normaux :

$$[7] \quad n^{1/3} \cdot T = 3,8 \cdot p + b$$

Le coefficient (3,8), indépendant de T , est le même pour toutes les séries organiques. La constante (b), indépendante de T , caractérise les corps directement-homologues et tient compte de toutes les isoméries qu'elle décèle nettement. Par exemple, elle vaut (20,3) pour les acycliques directs. Supérieure à [5] et surtout à [4], la formule [7] devient fausse au-dessus de douze atomes de carbone, c'est-à-dire pour les constituants des huiles lourdes, fussent-ils normaux.

L'ensemble de ces remarques revient à dire que le produit [$n^{1/3} \cdot T$] jouit de propriétés additives pour les fluides peu visqueux. Je pose arbitrairement que les simples liaisons n'interviennent pas. J'en déduis les incréments :

$$\begin{aligned} \text{carbone} &= -16,5 \\ \text{hydrogène} &= +10,15 \\ \text{isomérisation paraïinique simple} &= -1,0 \end{aligned}$$

Exemple sur les paraïines simples assez volatiles :

p	4	5	6	7	8	9	10	iso 5	iso 6	iso 7
$n^{1/3} \cdot T$ expé.	35,1	38,8	43,1	46,9	51,3	54,2	58,4	38,5	42,2	45,7
$n^{1/3} \cdot T$ calc.	35,5	39,3	43,1	46,9	50,7	54,5	58,4	38,3	42,1	45,9

Chaque isomérisation particulière, quelle que soit sa nature, impose un incrément spécial, très difficile à prévoir. Cependant dans beaucoup de cas, cette règle permet de trancher entre diverses constitutions possibles. De [7], par analogie entre [5] et [6], dérive l'excellente formule [8] des mélanges :

$$[8] \quad 100 \cdot n^{1/3} = x \cdot n_1^{1/3} + (100 - x) \cdot n_2^{1/3}$$

valable pour des liquides peu visqueux et qui implique les mêmes restrictions d'application que [6]. Elle est correcte dans le cas des constituants des essences, beaucoup plus que ne le laisserait supposer la précision sur [7]. Dans l'ensemble, la règle de la racine cubique l'emporte en exactitude sur la règle de la racine carrée, aussi bien pour le corps pur que pour le mélange.

Règle du logarithme. — J'ai antérieurement montré (1) que dans le cas général, la formule logarithmique :

$$[9] \quad \log(n) = a + \frac{b}{T} + c \cdot \log(T) + d \cdot T$$

est vérifiée jusqu'au-dessus du point d'ébullition normale par les liquides même associés ou très visqueux et par les mélanges, fussent-ils complexes comme les lubrifiants et les huiles végétales, si l'on ne suppose rien sur aucune des quatre constantes. La précision demeure grandement suffisante si l'on admet que la constante (d) est nulle. Dans les mêmes conditions, la tension de vapeur P du liquide pur obéit à la règle semi-empirique de Dupré-Herz :

$$[9 \text{ bis}] \quad \log(P) = A - \frac{B}{T} + C \cdot \log(T)$$

très correcte si l'on ne relie pas thermodynamiquement ses deux dernières constantes à la chaleur de vaporisation (6).

Par comparaison entre [9] et [9 bis], je déduis, en posant : $\frac{B}{b} = x$ et $y = c \cdot x + C$

$$[9 \text{ ter}] \quad \frac{n^x \cdot P}{T^y} = \text{constante.}$$

Cette relation est bien vérifiée par les liquides purs normaux ou associés, volatils ou de masse moléculaire élevée (1). Elle reste exacte pour les mélanges tels que les essences, le long de la courbe à rapport volumétrique « vapeur-liquide » constant. Au-dessous du point d'ébullition, on peut négliger le terme logarithmique dans les deux formules sans nuire à la précision. Autrement dit $c = C = y = 0$. On retrouve alors, d'une part la formule classique de De Guzman, d'autre part la formule d'Emmanuel Lagatu généralisée (1). Avec cette simplification, le logarithme de la viscosité apparaît comme fonction linéaire de l'inverse de la température absolue. L'expérience vérifie pleinement cette relation pour les corps purs et pour les mélanges qui ne donnent pas lieu à des réactions chimiques trop importantes. Je l'ai appliquée avec succès aux lubrifiants, à l'huile d'olive, de pépin de raisin, de soja..., etc... D'une façon générale, si un liquide pur ne la suit pas, vers les basses températures, on peut affirmer qu'il est le siège de polymérisations accentuées ou anormales. Cette remarque est donc d'une grande importance. Le rapport B/b varie peu autour de (4,5) pour les corps organiques purs les plus usuels. Comme (B) est à peu près proportionnel à la chaleur latente moléculaire de vaporisation et comme dans ces mêmes cas, la règle de Trouton est sensiblement correcte je retrouve la règle de Prasad qui exige que (b) soit proportionnel à la température absolue d'ébullition (1). En réalité, cette règle ne constitue qu'une approximation dont on ne se servira pas pour le calcul précis de la constante (b) dans le but d'utiliser l'équation de De Guzman.

Cependant, quand elle n'est pas *grosso modo* satisfaite, on doit conclure que le corps pur est associé. On constate alors que l'exposant (x) prend des valeurs anormalement basses.

Dunstan et Thole (1913) ont montré qu'à 20°, (log. n) possède des propriétés additives. Ceci se vérifie (5) encore entre 0° et 50°, c'est-à-dire dans l'intervalle des températures habituel. Les incréments sont donc de la forme :

$$\log (H) = h + \frac{k}{T}$$

Leur existence prouve que (log. n) est fonction linéaire de la masse moléculaire dans une série directement homologue. En fait, ceci n'est exact que pour les masses peu élevées. Alors que la relation logarithmique de De Guzman s'applique aux liquides quelconques très fluides et très visqueux, par contre la règle de Dunstan et Thole ne vaut que pour les corps *purs normaux volatils* en général ayant moins de douze atomes de carbone. Cependant, elle conduit par analogie à une règle des mélanges acceptable :

$$[10] \quad 100 \cdot \log (n) = x \cdot \log (n_1) + (100 - x) \cdot \log (n_2)$$

mais moins précise que [6] et [8]. Le plus souvent, elle fournit des valeurs trop faibles alors que [6] et [8] les donnent plutôt un peu trop fortes.

En résumé, quand le coefficient angulaire (b) n'est pas constant au-dessous du point d'ébullition normale, le liquide quelconque est le siège d'associations moléculaires ou de réactions chimiques. L'inverse n'est pas vrai car on peut avoir une représentation graphique linéaire avec des fluides anormaux. En plus pour le corps pur, si la règle d'additivité s'applique, il est normal. Dans le cas contraire, on admettra qu'il est soit trop visqueux, soit polymérisé.

Dans les relations [9] et [9 bis], les divers coefficients peuvent varier sensiblement suivant le choix des valeurs expérimentales, sans que le résultat global (log. n) soit entaché d'erreur. Comme le coefficient (c) diffère assez peu d'un corps à l'autre, je le pose arbitrairement égal à (0,4).

A la formule logarithmique à trois constantes (a, b, c) tirée de [9], Vogel (1921), Andrade (1930) et Sheppard (1930) préfèrent celle à trois constantes :

$$[11] \quad \log (n) = a + \frac{b}{c + T}$$

Bien que d'un calcul moins aisé que [9] simplifiée, je la préfère pour les huiles de graissage. Je lui substitue parfois :

$$[12] \quad \log (n) = a + \frac{b}{T^x}$$

plus exacte encore mais d'un maniement mathématique délicat.

Règle d'isofluidité. — L'existence même des nombreuses règles empiriques précédentes, d'un usage souvent limité, montre la difficulté de relier théoriquement la viscosité à la température. Sans connaître l'équation exacte, il est possible de calculer la fluidité à une température donnée d'un liquide *normal ou pur ou complexe* si l'on connaît la courbe complète d'un liquide *normal étalon*, même chimiquement très différent, grâce à ma règle d'isofluidité. Si T_1 et T_2 sont les températures absolues pour lesquelles ces deux liquides quelconques ont même fluidité, je trouve que :

$$[13] \quad T_2 = \frac{a \cdot T_1}{1 + b \cdot T_1}$$

Cette règle très importante ne dérive pas mathématiquement de la formule [9] réduite aux deux premières constantes. En effet, elle s'applique à un intervalle de températures beaucoup plus large que ne le permet cette dernière. Pratiquement, je l'utilise « jusqu'à l'ébullition ». Si deux liquides *quelconques* obéissent à la règle d'isofluidité, ils sont ou tous deux normaux ou tous deux anormaux. S'ils ne la suivent pas, ils sont ou tous deux anormaux ou l'un d'eux est anormal. Il est préférable de prendre un liquide pur normal pour liquide de référence, par exemple l'heptane ou le fluorobenzène. Ceci permet de discuter sur l'état de polymérisation du liquide pur ou du mélange à comparer. Bien qu'on puisse comparer des liquides très différents tels que le couple « huile d'olive-benzène », ou le couple « eau-mercure », il vaut mieux s'adresser si possible à des fluides chimiquement voisins. Il arrive assez souvent que dans pareils cas, la constante (b) s'annule, surtout pour un intervalle de températures réduit. Sous cette forme très simple, j'utilise [13] dans la comparaison de deux essences ou de deux lubrifiants, aux températures ordinaires.

Dans tous les cas précités, avec les mêmes considérations, je remplace quelquefois [13] par [14] plus précise, d'un calcul aussi simple et qui, pour les mêmes raisons, ne dérive pas de [2] généralisée :

$$[14] \quad \log T_2 = b + a \cdot \log T_1$$

Pour (a) égal à l'unité, je retrouve la règle simplifiée précédente (cas $b = 0$).

Règle de Batschinski. — Remarquons que $D_0 = D = K \cdot T^x$ avec (x) voisin de trois. Portons ce résultat dans [2]. J'obtiens alors :

$$[15] \quad \eta = a (U - U_0)$$

La fluidité du liquide pur est proportionnelle à l'espace libre du corps. Cette règle, due au savant russe Batschinski (7), se trouve justifiée par l'expérience au-dessous du point d'ébullition normale et au-dessus de ($\pm 10^\circ$). Sans rien imposer au volume limite (U_0), je l'ai étendue aux sels fondus, aux liquides purs polymérisés, aux mélanges le long d'une courbe d'isocomposition, aux carburants et aux lubrifiants végétaux et minéraux. Cependant, elle m'est apparue insuffisante au-dessous de 20° ou vers la température de fusion et inapplicable aux mélanges le long d'une isotherme. Le volume limite (U_0) ou le volume moléculaire limite ($M \cdot U_0$) qui jouit d'intéressantes propriétés additives permettant d'étudier les structures moléculaires, a une valeur à mon avis trop élevée. Prenons l'exemple de l'octane. Le diamètre rectiligne de Mathias fournit $D_0 = 0,9579$ trop forte parce que la droite théorique aux basses températures passe au-dessus de la courbe vraie. La densité réduite doit dépasser (3,5). Donc la valeur minima possible est $D_0 = 3,5 \times D_c = 3,5 \times 0,234 = 0,819$. Autrement dit $0,82 < D_0 < 0,9579$. La règle de Sugden $(D-d) = a(T_c - T)^x$ échelonne les valeurs possibles entre 0,87 et 0,91. Alors que la règle de Batschinski conduit au nombre trop bas 0,7678 dont la valeur réduite 3,28 est incorrecte. Remarquons que les règles connues reliant la densité à la température donnent des densités limites fort différentes. Malgré ces écarts, difficiles à expliquer si l'on n'admet pas que ces règles sont toutes insuffisantes aux basses températures, on calcule chaque fois des volumes moléculaires limites obéissant avec précision à des règles d'additivité. Ceci explique pourquoi la règle des incréments de Batschinski s'applique au volume limite de [15] malgré sa valeur anormalement élevée. J'améliore les résultats en écrivant :

$$[16] \quad \eta = a \cdot (U - U_0)^x$$

où $1 < x \leq 1,3$. Pour l'octane, avec $x = 1,135$, je retrouve les résultats expérimentaux plus correctement entre 0° et 120° . Mais $D_0 = 0,7849$, certes meilleure, s'avère encore trop basse. La précision gagnée n'est pas suffisante pour faire rejeter la formule [15] si commode au point de vue des calculs.

La proportionnalité entre la fluidité et l'espace libre, en tenant compte des

équations d'état des fluides dans lesquelles on peut négliger la pression P devant la pression interne cinétique π , conduit à :

$$[17] \quad \pi = K \cdot \frac{T}{\pi} = k \cdot T \cdot (u + a)^x$$

dont [2] et [2 bis] ne sont que deux cas particuliers. D'une manière générale, j'élimine la constante (a) qui complique considérablement les calculs sans accroître notablement la précision. Par mesure de simplification, je pose assez souvent $x = 1$. L'expérience la justifie dans les cas usuels. Par contre, je calcule toujours l'exposant (y) bien qu'il s'écarte peu de trois. Par exemple, l'octane donne $y = 2,81$.

Règle de la densité. — J'ai constaté que :

$$[18] \quad \pi = a \cdot (D_0 - D)^x$$

relation plus exacte, surtout aux basses températures, que [15], [16] et [17]. L'exposant (x) oscillant très peu autour de deux, je pose dans les cas où je ne recherche pas une grande précision :

$$[19] \quad \sqrt{\pi} = A \cdot (D_0 - D)$$

Les densités limites ainsi calculées sont acceptables.

Par exemple, pour l'octane, $D_0 = 0,842$ qui conduit à une densité réduite de 3,6. Le volume moléculaire limite que je déduis de [19] admet des incréments d'additivité. J'adopte, avec un incrément arbitrairement nul pour la simple liaison :

$$\begin{array}{lcl} \text{carbone.....} & = & + \quad 10,5 \\ \text{hydrogène} & = & + \quad 2,85 \end{array}$$

Exemple pour les paraffines directes d'un nombre (p) d'atomes de carbone :

p	5	6	7	8
V_0 calc.....	86,6	102,8	119,0	135,2
V_0 expé.....	87,0	101,8	119,1	135,4

Le coefficient A varie assez régulièrement dans une même série comme le montre le cas des paraffines directes :

p	5	6	7	8
A	103	101	100	98

Règle des tensions de vapeur. — De la formule générale [9 ter], je déduis la formule simplifiée :

$$[20] \quad \pi = a \cdot P^x$$

valable au-dessous du point d'ébullition. Donc, à pression commune, pour deux liquides purs :

$$[21] \quad \log \pi_2 = k + \frac{x}{y} \cdot \log \log \pi_1$$

L'exposant (x) ne s'écarte pas beaucoup de $2/9 = 0,222$. Pour le pentane, je trouve $x = 0,240$ et pour l'octane, 0,214. Autrement dit, le rapport x/y est voisin de l'unité. Sous la même tension de vapeur, le rapport des fluidités de deux liquides purs est sensiblement constant, si l'un des deux n'est pas anormal ou si l'intervalle des températures n'est pas excessif. La formule [20] permet de retrouver [9], [11] et [12] par comparaison avec la règle empirique des tensions de Dupré, d'Antoine (1898) ou de Lautié (1940).

Applications aux carburants et aux lubrifiants. — Les formules [9 ter] et [20] s'appliquent très bien au-dessous du « point d'ébullition commençante », aux diverses essences usuelles. Des difficultés n'apparaissent que pour les huiles demi-fluides vers les basses températures par suite d'associations de plus en plus grandes. Pour conserver le plus de précision possible, on mesurera la pression le long d'une courbe à rapport volumétrique « liquide-vapeur » R constant. Pour une même pression de référence correspondant à un même rapport R , les fluidités de deux essences varient comme :

$$[22] \quad \log \pi_2 = b + a \cdot \log \pi_1$$

beaucoup plus longtemps que ne l'indique la règle [20]. De même, laissant ce rapport R fixe et faisant varier la pression commune de deux huiles semi-fluides, je vérifie [22] alors que [20] peut être inapplicable. Le liquide de comparaison doit

être aussi voisin que possible pour que les résultats aient quelque précision. Par exemple, on comparera une essence roumaine d'aviation à une essence d'aviation de Balikpapan.

La formule logarithmique générale [9], sur un grand intervalle de températures et celle de De Guzman, sur un intervalle plus réduit mais pratiquement suffisant, s'appliquent aux carburants et aux lubrifiants les plus divers. Ce n'est que vers les basses températures que le désaccord peut se produire et s'accroître considérablement au fur et à mesure qu'on approche de la formation pâteuse. Je l'interprète comme dû à des polymérisations énormes car les lois de Poiseuille restent vérifiées. L'huile d'olive en est un exemple fort probant. De l'écart plus ou moins grand, je conclus à une plus ou moins grande association. Le fait est général pour les huiles végétales et minérales. Dans de tels cas, on a intérêt à se servir plutôt des relations [11] et [12].

La règle d'isofluidité [13] est d'une grande utilité. A fluidité égale, elle permet de comparer deux essences quelconques. On prend pour référence une essence bien connue et normale. Alors si [13] n'est pas satisfaite, l'essence à comparer présente des anomalies qu'il convient d'approfondir surtout au-dessous de 30°. Si la règle est satisfaite, plus la constante (b) du dénominateur s'écarte de zéro, plus les deux essences sont dissemblables au point de vue physique. Mêmes remarques pour la comparaison entre lubrifiants. En particulier, on pourra suivre ainsi les perturbations en fonction du temps, apportées par la cuisson à température constante et par le vieillissement dû à l'oxydation par l'air et aux effets mécaniques.

Règle des fluidités isothermes. — Portons en abscisses la fluidité φ_1 et en ordonnées la fluidité φ_2 de deux liquides purs pris à la même température. La courbe ainsi obtenue comporte dans l'intervalle de 50° autour de la valeur moyenne 20°, une portion pratiquement rectiligne. Cette droite :

$$[23] \quad \varphi_2 = a \cdot \varphi_1 + b$$

admet un coefficient angulaire positif. Par contre, la constante (b) qui, théoriquement, devrait être nulle, est tantôt positive, tantôt négative, parfois égale à zéro. Prenons, par exemple, le toluène pour liquide pur normal de base. Nous trouvons que (b) est positif avec le pentane, l'hexane, l'acétone et le brome; que (b) est nul avec l'octane et l'iodure d'isopropyle; que (b) est enfin négatif avec le tétrachlorure de carbone et le propionate d'éthyle. La règle [23], forcément fautive aux basses températures permet entre 0° et 50° au moins, la comparaison entre liquides purs fort différents (couple brome-octane; couple méta-xylène-octane); mais elle s'avère d'autant meilleure que les corps à comparer sont chimiquement plus voisins. Si elle n'est pas correcte dans un tel domaine, un des deux liquides au moins est associé. Par contre, elle peut être vérifiée par deux liquides anormaux. La règle [23] et toutes les remarques qui la complètent, s'appliquent entièrement aux carburants volatils, aux mélanges les plus divers mais pas aux lubrifiants. Dans tous ces cas, il sera préférable de prendre pour référence un liquide normal, l'heptane, par exemple, ou mieux un mélange bien connu, de préférence normal et surtout le plus proche possible de l'essence ou de l'huile à étudier. On voit de suite l'intérêt de la règle pour le calcul d'une fluidité inconnue ou pour l'étude de l'état de polymérisation d'un liquide quelconque.

L'existence de cette règle pratique tient à ce que tous ces corps assez peu visqueux suivent non pas exactement la règle simplifiée de Batschinski mais avec précision ma règle :

$$[24] \quad \varphi = A \cdot T^3 + B$$

dans laquelle le coefficient A est toujours positif et la constante B tantôt positive, tantôt nulle, tantôt négative. En somme, cette dernière corrige l'hypothèse peu précise d'un exposant universel égal à trois.

Voici quelques valeurs de B :

C_2H_6 + 40	C_3H_8 0	C_4H_{10} - 20	C_5H_{12} - 55	$m.C_6H_6(CH_3)_2$ - 15	$CH_3CO_2C_2H_5$ - 40
$(C_2H_5)_2O$ - 25	CH_3COCH_3 + 12	$CHCl_3$ + 10	CCl_4 - 42	Br - 10	CH_3CO_2H - 40

A remarquer que l'acide acétique fournit une bonne vérification de [24], malgré sa polymérisation variable.

Bien que certainement fautive aux très basses températures, cette règle paraît d'une grande exactitude entre 0° et le point d'ébullition normale.

Il est indéniable que [23] choque par l'existence de la constante (b), bien qu'elle soit fort commode. Aussi, je la remplace parfois par :

$$[25] \quad \varphi_2 = \frac{a \cdot \varphi_1}{1 + b \cdot \varphi_1}$$

moins maniable, mais plus satisfaisante en théorie et en pratique vers les basses températures. Elle suit toutes les remarques énoncées pour [23], tant avec les liquides purs qu'avec les mélanges complexes. Il est alors facile de démontrer à partir de [25], qu'il existe une fonction Φ de la température seule et commune à tous les liquides normaux, de telle sorte que :

$$[26] \quad \eta = \frac{A \cdot \Phi}{1 + B \cdot \Phi}$$

où A et B sont des constantes caractéristiques du corps. Je pose très simplement que la fonction Φ est proportionnelle à la puissance troisième de la température absolue. Le dénominateur joue le rôle correcteur de la constante B dans [24]. S'il vaut l'unité, chose très exceptionnelle, on retombe sur la règle de Batschinski.

Conclusions. — J'ai relié la fluidité à diverses variables : température, densité et tension de vapeur. Ces formules empiriques ne sont pas d'égale valeur et d'une même commodité. Le choix de la variable « pression » n'est pas recommandable en pratique, la tension de vapeur étant difficile à mesurer au-dessous de la température d'ébullition. Comme la fluidité est déterminée en général au viscosimètre type Baume, il faut connaître simultanément la température et la densité. Donc, au point de vue expérimental, les relations qui introduisent la température ou le volume spécifique ou ces deux variables à la fois, sont équivalentes. Autrement dit, la formule de Batschinski n'exige pas plus de déterminations physiques *différentes* que celle de De Guzman. Pour connaître l'état moléculaire, il est cependant plus logique et plus exact de faire appel non pas aux volumes limites déduits des équations de viscosité mais, au contraire, aux volumes limites dérivés de relations entre la densité absolue et la température. Tous ces volumes moléculaires limites, qu'ils proviennent des formules de fluidité ou de formules plus directes entre le volume et la température, jouissent de propriétés additives plus ou moins précises. Les relations « densité-température » conduisent à V_0 avec une plus grande exactitude pour les liquides normaux. Elles présentent cependant divers défauts :

- 1° L'additivité n'est pas générale ;
- 2° L'isomérisie n'apparaît pas toujours avec une netteté suffisante ;
- 3° Le degré de polymérisation n'est pas bien déterminé. Ces faiblesses sont encore plus accentuées avec les volumes limites déduits des formules « fluidité-densité ».

Les relations « fluidité-température » fournissent des relations d'une additivité moins sûre. Par contre, l'association moléculaire apparaît beaucoup mieux et surtout l'isomérisie quelle que soit sa nature. Il est remarquable que la formule générale de De Guzman fixe sur le degré d'association et sur les moindres particularités de l'architecture moléculaire. Les résultats déjà acquis à son sujet incitent à poursuivre les recherches sur les relations qui existent certainement entre ses constantes et la position de certains atomes et des groupements fonctionnels. En résumé, on préférera se servir simultanément du volume limite provenant d'une bonne équation « densité-température » et de la formule de De Guzman, cette dernière n'intervenant que pour trancher entre diverses isomérisies.

(1) R. LAUTIE, *B. S. C.*, 1940, 7, 690. — (2) GARTENMEISTER, *Z. f. phys.*, 1890, 6, 540. — (3) DUNSTAN, THOLE ET BENSON, *Journ. Ch. Soc.*, 1914, 5, 782. — (4) R. LAUTIE, *B. S. C.*, 1935, 2, 2188. — (5) R. LAUTIE, *B. S. C.*, 1935, 2, 1468. — (6) R. LAUTIE, *B. S. C.*, 1942, 9, 787. — (7) BATSHINSKI, *Z. f. phys. Ch.*, 1914, 84, 643.

N° 25. — Obtention de sulfates métalliques.

Application au sulfate cuivrique, par Raymond LAUTIE (8.10.43).

Par catalyse homogène au chlorure cuivrique, en phase aqueuse, l'anhydride sulfureux est oxydé par l'air en acide sulfurique qui réagit sur divers chlorures pour donner simultanément des sulfates et une solution chlorhydrique de concentration optima.

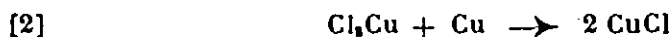
Généralités sur le cuivre. — Conformément à sa position dans la classification des éléments libres, le cuivre admet deux électro-valences. Il donne des cations univalents et divalents. Les seconds, les plus fréquents, sont en général les plus stables dans l'eau, en exceptant l'iodure cuivrique. Les premiers sont souvent décomposés par l'eau. On cite comme stables les fluorure, chlorure, bromure, iodure, cyanure, sulfocyanure, sulfure et sulfite cuivreux, tous peu ou pas solubles. La présence d'halogénures alcalins, d'halogénure d'ammonium, d'ammoniaque, de sulfate cuivrique, d'hydracides accroît considérablement leur solubilité par formation de complexes plus ou moins bien définis actuellement. Le sulfate cuivreux ne se conserve pas dans l'eau froide :



Le cuivre ainsi précipité m'est apparu comme un catalyseur aussi énergique que le cuivre pulvérulent provenant de la réduction d'un oxyde par l'hydrogène. Je l'obtiens plus simplement en versant de l'hydrate cuivreux électrolytique dans une solution étendue d'acide sulfurique. La réaction [1] ne se produit à chaud que partiellement ou pas du tout. On admet même qu'elle est inexistante au-dessus de 90°.

Les réducteurs usuels permettent de passer facilement du cation cuivrique au cation cuivreux. En pratique, « l'anion porteur » chlore est seul intéressant parce que les deux chlorures de l'équation d'oxydoréduction s'avèrent suffisamment stables, même à 100° et sont ou solubles ou solubilisables. L'air et l'oxygène régénérant avec rapidité le chlorure cuivrique par oxydation du chlorure cuivreux, ce couple oxydoréducteur est un catalyseur d'oxydation très commode. J'ai utilisé cette précieuse propriété pour oxyder d'une part le cuivre, d'autre part l'anhydride sulfureux.

Cas du cuivre. — Au contact du cuivre rouge ordinaire, le chlorure cuivrique en solution aqueuse se réduit en chlorure cuivreux, dès la température ordinaire :



Ce dernier corps, insoluble, colmate le métal et peut ainsi arrêter la réaction. Pour obvier à ce grave défaut, l'agitation même violente n'est pas suffisante. Une élévation de température solubilise le chlorure cuivreux et accélère de ce fait la réaction. L'addition de chlorures alcalins, d'acide chlorhydrique ou de sulfate cuivrique joue le même rôle solubilisateur.

La rapidité de l'attaque dépend des états physiques du métal. Le cuivre rouge grenailé par jet fin de cuivre fondu, dans l'eau, est plus actif que le cuivre rouge en ruban. Naturellement, le cuivre pulvérulent qui provient de la réduction d'oxydes de cuivre par l'hydrogène à basse température, est préférable mais coûteux. Intermédiaire entre ce cuivre et le grenailé, le cuivre électrolytique en petits cristaux me paraît le plus intéressant par sa facilité d'attaque, par la simplicité de son obtention et par le prix de transformation bien inférieur aux deux autres. Pour le produire, j'électrolyse à froid une solution presque saturée en chlorure alcalin (chlorure de sodium de préférence) légèrement chlorhydrique, avec anode en cuivre brut ou en bronze. La densité anodique de courant peut atteindre sans inconvénient l'ampère au centimètre carré. Au départ, j'ajoute du chlorure cuivrique. Dans ces conditions, il n'y a aucun dégagement gazeux aux électrodes. Le chlorure cuivreux qui se forme et qui remplace intégralement le chlorure cuivrique, est solubilisé par la forte concentration en chlorures alcalins et par l'acide chlorhydrique. Donc, il ne se produit à l'anode aucun dépôt isolant. Comme l'anion chlore attaque le métal anodique, sans dégagement d'oxygène ou de chlore, il se fait intégralement des cations cuivreux qui se portent à la cathode où ils sont précipités sous forme de petits cristaux brillants et denses. 96.600 coulombs transportent 63,57 g de cuivre sous 0,2 à 0,3 volt, c'est-à-dire deux fois plus qu'avec le sulfate cuivrique pour une dépense énergétique deux à trois fois plus faible à poids égal de métal déposé. Cette méthode, supérieure à tous points de vue à celle des sels cuivriques, permet aussi de partir de bronzes, métaux peu attaquables à froid par le chlorure cuivrique. Les impuretés de valeur précipitent avec les boues et sont récupérables. En résumé, l'électrolyse aux chlorures dans l'obtention de cuivre actif surclasse celle aux sulfates, aux nitrates, aux nitrites, aux fluosilicates, aux acétates et celle du grenailage.

- Cas de l'anhydride sulfureux. — Comme pour le cuivre rouge, l'anhydride sulfureux réduit le chlorure cuivrique en solution aqueuse :



Pour un bon rendement, on a intérêt à faire barbotter le gaz sulfureux lentement, en très fines bulles. La présence de l'azote n'est pas nuisible. L'acidité sulfurique du milieu, tant qu'elle n'est pas excessive, ne décompose pas les deux chlorures, même à chaud. Elle favorise la solubilité du chlorure cuivreux, ce qui est plutôt avantageux. A température suffisante, une solution chlorhydrique de concentration optima, distille.

[Oxydation du chlorure cuivreux. — L'air et l'oxygène oxydent facilement le chlorure cuivreux en chlorure cuivrique et en hydrate cuivrique :

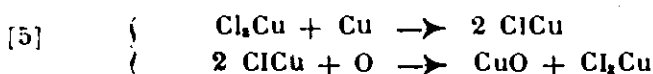


Cette oxydation est rapide au-dessus de 60°, surtout si le chlorure cuivreux est colloïdal et bien dispersé ou mieux solubilisé et si le gaz oxydant barbotte dans la solution doucement, sous forme de petites bulles. En réalité, suivant les concen-

trations, il précipite non pas de l'hydrate cuivrique mais les oxychlorures plus ou moins bien définis, des mélanges complexes d'où l'on peut isoler le composé :



Couple oxydoréducteur cuivrique-cuivreux. — En phase aqueuse, un réducteur (cuivre, anhydride sulfureux) ramène le chlorure cuivrique à l'état de chlorure cuivreux facilement oxydable par l'air. Donc, en présence simultanée du réducteur et de l'air, on a un véritable couple oxydoréducteur qui, dans certaines conditions opératoires, se comportera comme un catalyseur de catalyse homogène, c'est-à-dire sous sa forme la meilleure, puisque reproduit indéfiniment dans le même état physique. L'application de cette théorie se fait immédiatement dans le cas du cuivre. On a la série d'équations schématiques :



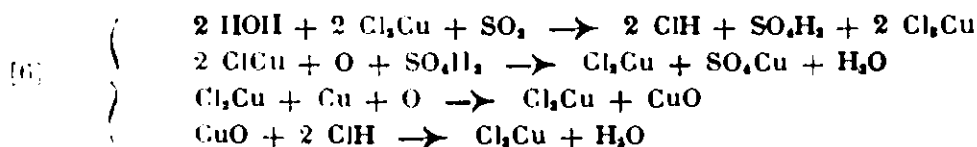
Le chlorure cuivrique est bien totalement et constamment régénéré. Il peut être considéré comme un véritable catalyseur d'oxydation. Grâce à lui, le métal cuivre très difficilement oxydable par l'air au-dessous de 120°, a été transformé en oxyde de cuivre. Pour que cette réaction soit rapide et pratique, il faut surtout solubiliser le chlorure cuivreux par élévation de température ou par addition de chlorures alcalins.

Obtention de sels cuivriques. — Si, dans le cas précédent, j'opère en milieu chlorhydrique ou acétique, la solubilisation du chlorure cuivreux est complète. D'autre part, l'hydrate cuivrique ne précipite plus sous une forme colloïdale complexe qui entraîne du catalyseur et gêne l'injection d'air. Les acides ajoutés ne détruisent aucun des deux sels du couple. En définitive, on obtient du chlorure cuivrique et de l'acétate cuivrique, presque à froid et rapidement, deux faits qui ne se produisent pratiquement pas ou trop lentement. Avec l'acide sulfurique, on atteint un sulfate cuivrique mais il convient d'opérer en milieu acide, d'acidité inférieure à la déci-normalité pour ne pas détruire, surtout à chaud, le catalyseur et pour précipiter ultérieurement le sulfate à cinq molécules d'eau bien pur (1) et (2). La méthode ne présente pas d'intérêt pour le nitrite et le nitrate. Dans tous les cas, il ne faut pas exagérer la concentration en chlorure, surtout si l'on veut obtenir en fin d'opération des cristaux purs et réduire les pertes de catalyseur. En général, j'utilise de 50 à 100 g de chlorure au litre.

Le sulfate cuivrique est le dérivé cuprique le plus employé actuellement en agriculture, surtout dans la préparation des bouillies pour la vigne, les fruitiers et les pommes de terre. D'après les expériences que j'ai pu réaliser jusqu'ici, il me paraît le plus pratique par son prix, la facilité de préparation des bouillies, leur commodité d'emploi et leur activité. En effet, elles sont *directement* les plus stables, les plus fertilisantes grâce à l'anion sulfurique, les plus mouillantes, les plus anticryptogamiques. On les active beaucoup par addition de sulfate d'ammonium (bouillie Bosc) ou de polysulfures alcalins (bouillie Hugounenq-Laurens) ou des deux réactifs simultanément (Lautié).

Les chlorures, les nitrates, les oxychlorures et surtout les hydrates colloïdaux de cuivre ne conduisent pas à d'aussi bons résultats. Ceci est fort regrettable puisque leur prix est bien plus bas. En particulier, pour les hydrates, le pouvoir anticryptogamique est faible, le pouvoir mouillant très variable et en général insuffisant. Leur activité change avec le temps et se conserve mal. Par ce fait, les résultats pratiques sont incertains et plutôt mauvais. Cependant cette question mérite d'être étudiée plus à fond. Sans doute sera-t-elle résolue par addition d'un corps complémentaire, protecteur ou mouillant. J'expérimente actuellement en présence de sulfate d'ammonium. Les premiers résultats semblent encourageants. Pour le moment, le plus sage étant de se servir toujours du sulfate cuivrique, l'obtention de ce corps reste le problème primordial.

Plus haut, on a obtenu le sulfate cuivrique à partir de cuivre et d'acide sulfurique. Grâce au catalyseur qu'est le chlorure cuivreux, on peut se passer de cet acide et utiliser directement l'anhydride sulfureux. Il y a alors oxydation simultanée du cuivre et de l'anhydride sulfureux. La régénération intégrale du catalyseur s'explique par le schéma (5) et par le suivant :



Le rendement du procédé est tout entier dans la composition des gaz injectés et leur vitesse (1). Je réalise un mélange de 1 m³ d'anhydride pour 10 m³ d'air.

Le débit dépend de l'appareil et de la température. Pour 80 g de catalyseur au litre, le cuivre étant toujours en excès, je le règle de façon à ce que l'acidité du bain à 85°-90° ne dépasse pas la décinormalité. Dans de telles conditions opératoires, il ne se dégage pas d'acide chlorhydrique ni pratiquement pas de gaz sulfureux. Le pouvoir du catalyseur est alors assez puissant pour que l'on utilise directement les déchets de cuivre rouge et sa résistance à l'acidité sulfurique complète.

Obtention de sulfates alcalins. — De par l'équation (3), l'oxydation de l'anhydride sulfureux en présence du chlorure cuivrique libère les acides chlorhydrique et sulfurique. L'acidité sulfurique augmentant, on risque, surtout à chaud, la destruction des chlorures et, en définitive, l'arrêt de la fabrication de l'acide. Il n'en est pas de même en présence de certains halogénures solubles qui ne précipitent pas le cuivre par double décomposition (iodures). L'acide sulfurique libéré réagit au fur et à mesure de sa production pour donner des sulfates et des hydracides. Tant que la liqueur reste riche en *chlorures*, la seule possible est l'acidité chlorhydrique. Alors le chlorure cuivreux est solubilisé. L'addition d'air régénère intégralement le catalyseur. De sorte que dans une réaction bien conduite, tout se passe comme si on avait simplement produit de l'acide sulfurique à partir de deux gaz usuels et abondants : l'air et l'anhydride sulfureux. La catalyse se poursuit en phase homogène. En pratique, j'opère à chaud avec 50 à 100 g de catalyseur par litre de solution, et de telle façon que l'acide chlorhydrique distille. J'injecte un mélange de 1 m³ d'anhydride sulfureux pour 6 m³ d'air environ. Les calories nécessaires sont fournies par cette réaction exothermique et par les gaz introduits préalablement chauffés et qui doivent se dégager lentement en fines bulles à travers la solution qu'ils brassent. Le gaz qui s'échappe est exempt d'anhydride sulfureux si le débit est normal. *La solution chlorhydrique condensée est à la concentration optima.* Comme on part d'une solution concentrée en chlorures, il précipite des sulfates, en général pratiquement purs, qui ne forment pas de sels doubles avec les sels de cuivre. Un simple lavage suffit à éliminer toutes traces de chlorures de cuivre. Les solutions employées sont, le plus souvent, des eaux-mères des marais salants, des mines de Stettfurt, etc... Ces chlorures, souvent impropres à l'industrie, en particulier des verres, se trouvent transformés commodément à l'état de sulfates très blancs directement utilisables.

Méthode électrique. — La production de sels métalliques peut souvent être basée sur une méthode électrique assez générale. Le métal à transformer en cations sert d'anode soluble et plonge dans une solution conductrice de nitrate de sodium, sel bon marché. La cathode en fer ou en charbon baigne dans une solution de soude. Un diaphragme peu résistant sépare les deux solutions. Au passage du courant, le métal anodique se dissout en sel nitrique. La solution anodique s'enrichit en nitrate métallique et s'appauvrit en nitrate alcalin. Le compartiment catodique se concentre en soude. On peut récupérer l'hydrogène dégagé à la cathode.

La solution anodique, traitée au carbonate ou mieux au carbonate acide de sodium, régénère le nitrate alcalin. En fin d'opération, on a transformé du bicarbonate de soude, de peu de valeur en soude d'un prix beaucoup plus élevé. Sur le carbonate plus ou moins acide obtenu, on peut faire agir directement l'acide voulu. On obtient le sel correspondant. La méthode s'applique au cuivre, à l'argent, au zinc, au cadmium, au mercure, au plomb, au fer, au nickel et au cobalt. Avec le cuivre, on a du nitrate cuivrique en liqueur anodique et par précipitation, des carbonates cuivriques plus ou moins complexes, d'une certaine valeur en peinture. Par addition d'acide sulfurique, chlorhydrique ou acétique dilués, en brassant énergiquement, on engendre à froid les sels cuivriques correspondants hydratés dans un grand état de pureté. Avec le plomb et le zinc, on arrive en première phase à des carbonates parfois complexes qui sont des produits couvrants, d'un beau blanc pouvant rivaliser avec la céruse.

Dans ces électrolyses, on ne dépasse pas le dixième d'ampère par cm² à l'anode. Pour la cathode, en théorie, toute densité catodique convient. Cependant on admettra comme maximum l'ampère au cm², si l'on ne veut pas détériorer la cathode au bout de quelques heures de service. Le diaphragme est nécessaire pour barrer le cation métallique et enrayer sa précipitation sur la cathode et surtout la formation d'hydrate grâce à la basicité du domaine catodique. Cette dernière réaction secondaire ne serait pas toujours un défaut puisqu'on cherche en fait à obtenir ce corps ou son analogue le carbonate. Mais cet hydrate colloïdal peut colmater les électrodes, être partiellement réduit par l'hydrogène naissant catodique ou former des complexes avec le nitrate alcalin. D'autre part, l'électrolyte est réduit par ce même hydrogène en ammoniac. Ce sont là les défauts du procédé Amigues (brevet n° 731347) que j'ai antérieurement signalés. Ils se retrouveraient intégralement avec les nitrates alcalins. Le diaphragme, au contraire, paralysant la diffusion basique vers l'anode et éloignant l'anion nitrique du domaine réducteur, conserve l'électrolyte. Par contre, sa résistance propre absorbe de l'énergie. La différence de potentiel dans toutes ces électrolyses est assez élevée et peut aller jusqu'à

4 volts. Le remplacement par des sulfates alcalins ne serait pas un avantage à cause de la résistance des bains. Cependant là, l'électrolyte servirait indéfiniment. La meilleure méthode est celle aux chlorures alcalins avec ou sans diaphragme que j'ai proposée (1 et 2). En effet : 1° La résistance des bains est toujours faible; 2° pour des densités de courant anodiques inférieures à l'ampère par cm^2 , l'anion chlore dissout l'anode sans perte par dégagement gazeux auxiliaire de chlore ou d'oxygène; 3° l'électrolyte bon marché est régénéré en très grande partie, malgré des réactions du type de Scheele, ou tout au moins bien mieux que pour les sulfates, nitrates et nitrites; 4° la différence de potentiel aux bornes est toujours plus basse que dans les cas équivalents ci-dessus. Elle peut descendre à 2,3 volts sans difficultés opératoires.

Comme la réaction anodique donne surtout des anions cuivreux, on dissout deux fois plus de cuivre par coulomb que dans les méthodes précédentes. *Elles consomment au moins quatre fois plus d'énergie électrique que celle dernière* dont on voit les avantages multiples. Par contre, elle ne peut s'appliquer au plomb, sauf vers 90°, à cause de la faible solubilité du chlorure plombique. On l'utilisera avec succès pour le zinc, le cadmium, le nickel et le cobalt. Pour le cuivre, deux cas se posent suivant qu'on opère avec ou sans diaphragme. Dans ce dernier cas, on obtient presque quantitativement un hydrate cuivreux colloïdal, assez difficile à filtrer, à moins qu'on le laisse vieillir ou qu'on fasse passer un courant de gaz carbonique. Cet hydrate lavé abondamment pour éliminer le sel alcalin, oxydé à l'air chaud (brevet Cloppet) conduit à l'oxyde cuivrique facilement soluble dans les acides usuels (sulfurique, nitrique, chlorhydrique, acétique, arsénieux, etc...). Dans la production du chlorure cuivrique, cette oxydation après lavage n'est pas nécessaire. On met tout simplement l'hydrate cuivreux dans une solution chlorhydrique et on injecte de l'air. La transformation en chlorure cuivrique s'effectue rapidement. On ne peut pas agir de même avec les acides sulfurique et acétique, car les deux sels cuivreux correspondants ne sont pas stables dans l'eau. Par contre l'anhydride sulfureux conduirait au sulfite cuivreux très stable, presque insoluble dans l'eau, mais facile à oxyder en sulfate cuivrique. *Ce mode opératoire important fait l'objet d'un autre mémoire.*

Dans le cas des nitrates, en remplaçant la précipitation aux carbonates alcalins par celle aux arsénites ou aux arséniates alcalins, on produit les dérivés cuivriques ou plombiques correspondants. Ici, on arrive aux arsénites et aux arséniates cuivreux très importants pour l'agriculture, la céramique et la peinture.

Méthode du diaphragme. — Pour permettre la solubilisation du chlorure cuivreux, on maintient le bain anodique très concentré en chlorure alcalin (200 g au litre). Remplacé par le cation cuivreux, l'alcalin émigre à travers le diaphragme, dans le compartiment catodique qui s'enrichit de soude. Comme dans les cas précédents, on peut capter l'hydrogène pour les usages habituels ou le brûler, grâce à une cathode spéciale à air ou à oxygène, ce qui abaisse considérablement la différence de potentiel aux bornes. La liqueur anodique presque saturée en chlorure cuivreux perdrait, par addition d'eau, la plus grande partie de ce sel insoluble qui, traité par la chaux, par les carbonates ou carbonates acides alcalins, libérerait l'hydrate cuivreux. Il me paraît préférable d'agir directement sur la solution anodique avec ces réactifs et suivre ensuite sur l'hydrate cuivreux les réactions déjà décrites. La méthode au diaphragme, plus coûteuse en énergie électrique que la précédente, reste cependant nettement supérieure à celle au nitrate ou au nitrite ou au sulfate. La dépense électrique est environ deux fois moindre.

Conclusions. — J'ai montré le rôle catalytique du couple oxydo-réducteur : dans l'oxydation par l'air à basse température, du cuivre et de l'anhydride sulfureux. Cette catalyse en phase homogène permet d'obtenir facilement divers sulfates cristallisés et, en particulier, le sulfate cuivrique. Ce dernier composé demeure le seul utilisable en agriculture par son prix, sa commodité et son pouvoir anticryptogamique constant. Aussi doit-on rechercher à l'obtenir au meilleur compte, en partant de matières premières courantes et cela de préférence aux chlorures, aux oxychlorures et surtout aux hydrates cuivreux ou cuivriques trop inconstants et peu conservables. Ces matières premières bon marché sont en France, les déchets de cuivre et l'anhydride sulfureux. C'est pourquoi les méthodes proposées pourraient rendre quelques services. La méthode chimique paraît s'adresser surtout aux cuivres grenailés ou traités électrolytiquement, tandis que la méthode électrique convient plutôt aux bronzes.

(1) R. LAUTIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1243. — (2) R. LAUTIE et S. LAUTIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 717.

N° 26. — Comportement du protactinium et de ses entraîneurs : tantale, zirconium et titane vis-à-vis des carbonates alcalins. Application à la séparation du protactinium d'avec ces éléments; par M. BACHELET et G. BOUSSIÈRES (27.7.43).

Les auteurs ont vérifié que les sels de protactinium sont insolubilisés par fusion aux carbonates alcalins. Ils ont observé qu'en solution aqueuse les sels de protactinium sont aussi insolubles en présence de carbonates alcalins ou de carbonate d'ammonium, avec ou sans eau oxygénée. Ils ont, de plus, précisé le comportement des sels de tantale, titane, zirconium, au cours de ces réactions et ont déduit un procédé de séparation du protactinium d'avec ses entraîneurs.

Le protactinium est un radioélément qui existe dans les minerais d'urane en quantité comparable à celle du radium. Découvert en 1918 par O. Hahn et L. Meitner (1) d'une part, Soddy et Cranston (2) d'autre part, cet élément a été préparé en quantité pondérable par A. von Grosse (3) en 1927 et par Grane et Kading en 1934 (4).

Dans différentes publications, A. von Grosse a signalé plusieurs propriétés chimiques du protactinium, en particulier comme l'avait prévu Mendéléïff, que l'oxyde de protactinium est neutre alors que son homologue inférieur, l'oxyde de tantale, a un caractère légèrement acide.

C'est ainsi que A. von Grosse a montré que l'oxyde de protactinium reste insoluble par une fusion aux carbonates alcalins. Toutefois, le comportement des sels de protactinium vis-à-vis des solutions de carbonates alcalins n'avait pas été précisé et tel a été le but principal de ce travail. Nous avons aussi recherché de nouvelles méthodes de séparation du protactinium d'avec ses entraîneurs : tantale, zirconium et titane.

Nous avons effectué ces recherches sur quelques milligrammes de protactinium ne contenant environ que 30 0/0 d'impuretés inactives. Bien qu'opérant sur des quantités pondérables, la proportion de protactinium maintenu en solution dans les différents réactifs étudiés était si faible, que nous avons dû doser le protactinium par la mesure de son activité α .

Lorsque cela était nécessaire, nous avons précisé par quelques recherches expérimentales le comportement des éléments Ta, Zr, Ti, vis-à-vis des carbonates alcalins.

Action des carbonates alcalins fondus. — Le carbonate de potassium donne, par fusion avec Ta_2O_5 , un hexatantalate de potassium qui est soluble dans l'eau tiède (60° à 80°). Toutefois, la solution de tantalate se trouble après une longue ébullition, mais une grande partie du tantale reste en solution. Si on évite l'ébullition, on peut ainsi solubiliser pratiquement tout le tantale. Nous opérons par fusion de dix parties de CO_3K , pour une partie de Ta_2O_5 , et nous reprenons par cent parties d'eau à 60°-80°, ensuite nous lavons l'insoluble avec une solution à 5 0/0 de CO_3K , puis à l'eau.

Le carbonate de sodium donne également par fusion avec Ta_2O_5 , un tantalate de sodium qui est moins soluble que le tantalate de potassium, notamment dans les lessives alcalines.

Le carbonate de potassium donne par fusion avec TiO_2 , un titanate de potassium très peu soluble dans l'eau. Par fusion de 142 mg de TiO_2 , avec 1,4 g de CO_3K , et reprise par 50 cm³ d'eau on solubilise 6 mg de TiO_2 .

Le carbonate de potassium donne par fusion avec ZrO_2 , un produit qui est insoluble lorsqu'on reprend la masse fondue par l'eau.

A. von Grosse (5) a signalé que par fusion au carbonate de potassium et reprise par l'eau, le protactinium reste insoluble. Nous avons vérifié cette propriété et nous avons appliqué la méthode de fusion au CO_3K , pour faire la séparation Ta_2O_5 , SiO_2 , PO_4H_3 d'avec Pa_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 .

Nous avons observé que lorsque les éléments à séparer sont en quantités comparables, il y a seulement 2 à 3 0/0 du protactinium qui passe en solution avec pratiquement la totalité du tantale. Toutefois, lorsque le produit contient du fer, il peut se former des produits colloïdaux qui entraînent une partie du protactinium en solution. Pour remettre en solution l'insoluble (Zr, Ti ou Pa), il est nécessaire de faire une fusion au bisulfate de sodium ou un chauffage prolongé au bain-marie avec un mélange SO_3H_2 , FH ou à fumées blanches avec SO_3H_2 (5). Lorsqu'on emploie la méthode de fusion au bisulfate et que le produit contient du zirconium, il est nécessaire d'employer le bisulfate de sodium, car le zirconium donne avec le sulfate de potassium des sulfates doubles peu solubles.

Action des carbonates alcalins en solution. — Un gel d'acide tantalique fraîchement précipité est soluble dans les solutions de carbonate de sodium ou de potassium.

V. Auger (6) a étudié la solubilité du titane dans les solutions de carbonates alcalins. Il a

30 0/0 de CO_2K_2 et une solubilité de 30 mg de TiO_2 pour 100 cm^3 de solution saturée de CO_2K_2 . Le titane est insoluble dans les solutions saturées de carbonate de soude. En présence d'un excès d'eau oxygénée, le précipité se redissout.

Les sels de zirconium sont solubles dans les solutions de carbonate de sodium ou de potassium. Lorsqu'on ajoute une solution de chlorure de zirconyle à une solution de carbonate de soude, on obtient un précipité qui se redissout facilement par agitation jusqu'à ce que l'on ait atteint une certaine quantité de sel de zirconium. Si on redissout du Co_2Na_2 , on peut recommencer à ajouter des sels de zirconium sans obtenir de précipité permanent. Certains auteurs (7) ont pu dissoudre 143 g de ZrO_2 dans un litre de Co_2Na_2 concentré.

Nous avons remarqué que, pour un poids donné de carbonate de sodium, la quantité de sel de zirconium solubilisé sous forme de complexe augmente avec la concentration du carbonate de sodium.

Nous avons vérifié, comme MM. Bardet et Toussaint (8) l'avaient signalé, que le phosphate de zirconium, fraîchement précipité, est soluble dans les solutions concentrées de CO_2Na_2 . Nous avons pu dissoudre ainsi dans un litre de solution saturée de CO_2Na_2 du phosphate de zirconium correspondant à 25 g de ZrO_2 . Il se forme un complexe carbonique soluble qui se détruit d'ailleurs si l'on ajoute une quantité de lessive de soude à 36° B., correspondant au 1/10 du volume total. La totalité du zirconium précipite sous forme d'hydroxyde. C'est là une méthode pratique pour transformer le phosphate de zirconium en hydroxyde qui est facilement soluble dans les acides.

L'addition d'eau oxygénée à une solution de sels de zirconium dans le carbonate de sodium amène la précipitation partielle de peroxyde de zirconium dans des proportions semblables à celles qui seront indiquées pour le carbonate d'ammonium.

Nous avons observé que dans une solution sulfurique contenant 4 mg de Pa_2O_5 , neutralisée à début de précipitation et versée dans 25 cm^3 de CO_2Na_2 à 40 g/l, le protactinium est presque entièrement précipité. C'est ainsi que le filtrat contenait 2 mg d'impuretés inactives et seulement 1 0/0 du protactinium mis en œuvre.

Lorsque la précipitation est faite en présence d'eau oxygénée, nous avons vérifié que le protactinium était également insoluble.

Action du carbonate d'ammonium. — Weiss et Landecker (9) ont signalé que l'acide tantalique est complètement insoluble dans le carbonate d'ammonium. Mais nous avons observé que le précipité se redissout si l'on ajoute un excès d'eau oxygénée.

Une solution de sulfate de titane, versée dans un litre de solution saturée de carbonate d'ammonium, ne commence à précipiter que lorsqu'on a ajouté du sulfate de titane correspondant à 5 g de TiO_2 . Toutefois, les solutions obtenues ne sont pas stables et donnent déjà un précipité notable après 2 heures d'évolution; ensuite la précipitation devient totale. En présence d'un excès d'eau oxygénée, le précipité se redissout.

Une solution de chlorure ou de sulfate de zirconyle versée dans un litre de solution saturée de carbonate d'ammonium donne un précipité qui se redissout facilement par agitation. Cette solution ne précipite pas par addition d'un excès d'ammoniaque.

Nous avons réussi à ajouter sans précipitation à 1 l de solution saturée de carbonate d'ammonium une quantité de chlorure de zirconyle correspondant à 40 g de ZrO_2 . Si l'on continue à ajouter du chlorure de zirconyle, il y a formation d'un précipité qui se redissout par agitation si l'on ajoute du carbonate d'ammonium solide. Ainsi la solubilité des sels de zirconium est fonction de la quantité de carbonate d'ammonium présent en solution.

Toutefois, nous avons aussi observé que pour un poids donné de carbonate d'ammonium en solution, la quantité de sels de zirconium solubilisé sous forme de complexe augmente avec la concentration du carbonate d'ammonium.

L'addition d'eau oxygénée à une solution de sels de zirconium dans le carbonate d'ammonium amène la précipitation partielle de peroxyde de zirconium. Un gros excès d'eau oxygénée (15 fois la quantité théorique) rend la précipitation presque complète.

D'une solution sulfurique contenant 4 mg de Pa_2O_5 , neutralisée à début de précipitation, versée dans 25 cm^3 de solution de carbonate d'ammonium à 40 g/l, le protactinium est entièrement précipité. Le filtrat qui ne contenait plus de matières pondérables avait une activité correspondant à 3 0/00 du protactinium mis en œuvre.

Applications à la séparation du protactinium d'avec ses entraineurs, tantale, titane, zirconium. — 1° Le tantale est le seul élément qui passe en solution au cours de la reprise par l'eau de la fusion au CO_2K_2 . Ainsi, lorsque le tantale et le protactinium ou le mélange Pa , Zr , Ti se trouvent en quantité comparable, la fusion au carbonate de potassium sera une bonne méthode de séparation du tantale;

2° L'action des solutions de carbonates alcalins ou du carbonate d'ammonium

permet une séparation du zirconium qui passe en solution. Nous avons observé que cette opération devait être répétée pour que la séparation soit complète;

3° Pour séparer le titane, nous utilisons la méthode indiquée par A. von Grosse : précipitation de phosphate de protactinium ou de zirconium protactinifère en présence d'eau oxygénée. Dans un prochain travail, nous préciserons les conditions d'applications de cette méthode.

Un traitement d'extraction du protactinium à partir de 3 tonnes de minerai d'uranium avait été réalisé à Oolen, sous la haute direction de M^{me} Pierre Curie et sur les indications de notre regretté camarade F. Reymond, dans les Usines de la Société Minière du Haut-Katanga, à qui nous adressons nos plus sincères remerciements.

Les produits ainsi obtenus avaient été traités par l'un d'entre nous aux Ateliers de l'Annexe d'Arcueil, de l'Institut du Radium et enrichis jusqu'à une teneur en protactinium de 1 0/00. L'application à ces derniers produits, des trois modes de séparation indiqués ci-dessus, nous a permis d'obtenir quelques milligrammes de protactinium ne contenant plus environ que 30 0/0 d'impuretés inactives.

Conclusions.

Par suite du caractère acide de l'oxyde de tantale Ta_2O_5 , il se forme des tantalates solubles, mais en milieu très alcalin seulement. Le tantale en solution chlorhydrique ou sulfurique est précipité complètement par le carbonate d'ammonium. L'eau oxygénée empêche la précipitation.

L'oxyde de titane TiO_2 , a un caractère légèrement amphotère et nous avons observé qu'il ne se formait pas de complexe carbonique stable. Toutefois, la présence d'eau oxygénée empêche la précipitation du titane par les carbonates.

Le zirconium, que l'on peut insolubiliser par une fusion au CO_2K_2 , a une tendance marquée à donner des complexes carboniques stables, même en présence d'un excès d'ammoniaque. Par contre, l'addition d'eau oxygénée en milieu de carbonates alcalins ou de carbonate d'ammonium, provoque la précipitation de peroxyde de zirconium.

Nous avons observé que le protactinium est insoluble en milieu de carbonates alcalins, par voie sèche ou par voie humide, ainsi que dans des solutions de carbonate d'ammonium que l'on opère en présence d'eau oxygénée ou non.

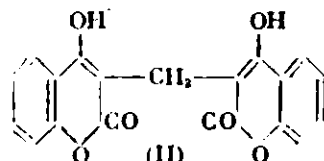
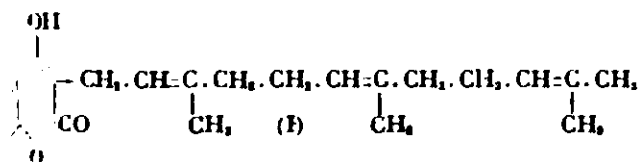
Done, contrairement au zirconium, il ne donne pas de complexe carbonique et son insolubilité par fusion au CO_2K_2 fait ressortir son caractère neutre par rapport au tantale.

Nous remercions M. A. Debiegne et M^{me} Joliot-Curie qui ont bien voulu, par leurs conseils, nous guider dans ces recherches.

(1) HAHN et L. MEITNER, *Phys. Z.*, 1918, **19**, 208. — (2) SODDY et CRANSTON, *Proc. Roy. Soc.*, 1918, A **94**, 384. — (3) A. VON GROSSE, *Naturw.* 1927, **15**, 766. — (4) GRANE et KADING, *Naturw.* 1934, **22**, 24. — (5) GROSSE, *Wien Ber.*, 1925 p. 233-245. — (6) V. AUGER, *C. R.*, 1923, **177**, 1302. — (7) MARQUIS et G. URBAIN, *C. R.*, 1925, **180**, 1377. — (8) BARDET et TOUSSAINT, *C. R.*, 1925, **180**, 1936. — (9) WEISS et LANDECKER, *Zeit. Anorg. Chem.*, 1909, **1**, 64.

N° 27. — Nouvelle méthode générale de synthèse des hydroxy-4-coumarines substituées en 3; par M^{lle} Gen. URBAIN et Ch. MENTZER (1.6.43).

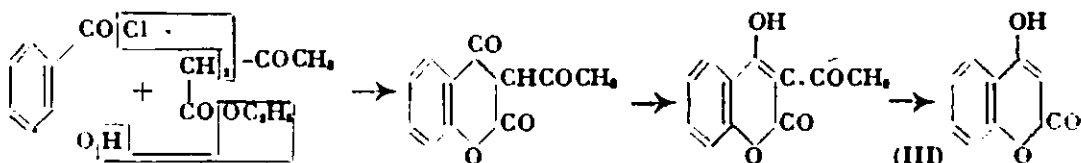
La chimie des hydroxy-4-coumarines s'est tout d'abord développée sur le terrain purement synthétique. Les travaux analytiques qui ont abouti à la découverte de dérivés naturels de ce groupe de substances ont commencé seulement en 1936, date à laquelle Spaeth (1) a pu montrer que l'ammorésinol est une hydroxy-4-coumarine substituée en 3 dont la constitution répond à la formule (I) :



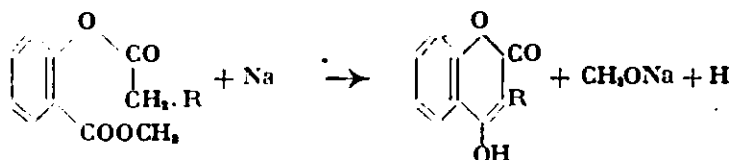
Stahmann, Huebner et Link (2) ont tout récemment décelé dans le mélilot gâté un autre dérivé également 3-substitué de la même classe, la méthylène-3-bis dihydroxy-4-coumarine, (II) : ce composé qui présente une activité anti-vitaminique K (3).

avait été obtenu par synthèse (Anschütz, 1903 (4) bien avant sa découverte dans la nature. En cela, l'histoire de l'anti-vitamine K ressemble à celle de la vitamine H (acide para-aminobenzolque) qui n'a été également isolée (Kuhn et Schwarz, 1941) (10) que de nombreuses années après sa première synthèse. Il faut noter également que l'ammorésinol et l'anti-vitamine K sont tous les deux substitués en position 3. Ce fait nous a frappés d'autant plus qu'un autre dérivé 3 substitué, la méthyl-3-hydroxy-4-coumarine a manifesté une activité vitaminique K non négligeable (3). Aussi nous a-t-il semblé intéressant d'étudier d'une façon systématique les relations entre la constitution chimique et l'activité physiologique pour ce groupe de coumarines. A cette occasion nous avons trouvé une réaction nouvelle dont l'étude va nous permettre l'obtention de corps jusqu'ici inaccessibles. Avant de décrire cette réaction, résumons rapidement les méthodes de synthèse classiques de tels corps.

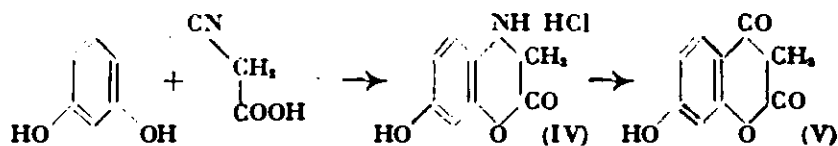
La première en date est la méthode d'Anschütz (4) consistant à traiter le chlorure de l'acide salicylique par l'ester acétylacétique :



Vient ensuite la méthode de Pauly et Lockemann (5) : l'acétylsalicylate de méthyle est cyclisé au moyen de sodium à 180°. Ch. Mentzer et P. Meunier viennent de généraliser ce procédé à une série de dérivés nouveaux : (6)

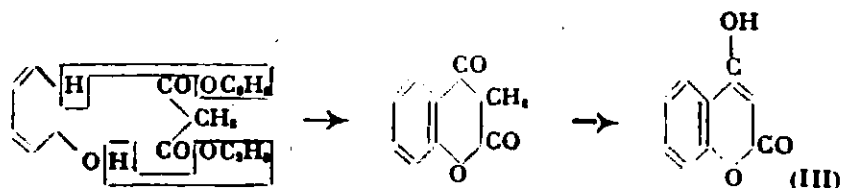


Enfin, il convient de signaler une dernière méthode (Sonn, 1917) (7), malheureusement tombée dans l'oubli, mais intéressante à cause de sa simplicité et des analogies qu'elle présente avec la synthèse des cétones de Hoesch (8), dont elle n'est en somme qu'un cas particulier. Elle consiste à faire réagir du cyanacétate d'éthyle sur un phénol en présence de chlorure de zinc et d'acide chlorhydrique sec; il se forme tout d'abord l'iminochlorure (IV) qu'une hydrolyse sulfurique transforme en la coumarine cherchée. Sonn considère les produits obtenus (formule V) comme des dérivés dicétoniques, mais il est fort probable qu'ils existent sous forme énolique pour des raisons que nous avons développées dans une précédente communication (6).



La méthode de Sonn est avantageuse car les matières premières mises en œuvre sont des phénols simples, alors que dans les procédés précédents il faut partir de acides phénoliques plus difficiles à obtenir; mais elle ne marche qu'avec les polyphénols; elle ne permet donc pas de synthétiser des hydroxy-4-coumarines non hydroxylées sur le noyau aromatique.

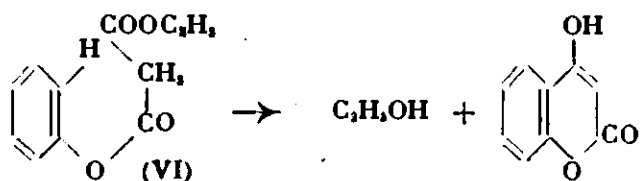
Pour accéder à de tels dérivés nous nous sommes demandés s'il ne suffirait pas tout simplement de chauffer un phénol avec du malonate d'éthyle; l'hydrogène en ortho par rapport à la fonction OH phénolique étant un peu mobile, on pouvait s'attendre à la réaction suivante :



Malheureusement, quel que soit la température, la durée de chauffage et les proportions respectives de phénol et de malonate mises en jeu, nous n'avons jamais pu déceler la moindre trace d'acide benzotétronique (II).

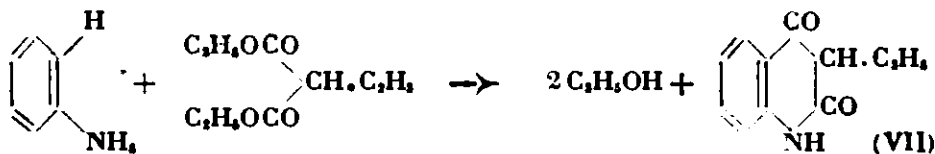
s'est toujours formé une proportion importante d'un liquide qui est probablement du malonate double de phényle et d'éthyle (E15 = 155°) comme l'indique la valeur de son indice de saponification et des traces d'un solide qui a pu être identifié avec le malonate de diphenyle (F. 49°).

Traité dans les mêmes conditions, le méta-crésol nous a fourni un liquide (E15 = 170°) que nous supposons être du malonate de *m*-crésyle et d'éthyle, et du malonate de di-*m*-crésyle (F. 69°). Après cet échec nous avons essayé vainement de cycliser le malonate de phényle et d'éthyle (VI) par un mélange anhydride acétique + acide chlorhydrique sec, conformément à la réaction suivante :



Par contre, si au lieu de chauffer le phénol avec du malonate d'éthyle non substitué, on le condense avec un malonate substitué, l'hydroxy-4-coumarine se forme parfaitement bien, et cela avec un rendement d'autant plus grand que le poids moléculaire du substituant est plus élevé.

Notons que Baumgarten (9) a signalé à l'occasion de la synthèse de certains dérivés de la quimoléine une réaction d'un type voisin; en effet, cet auteur a obtenu la dioxy-2.4, éthyl-3-quinoléine (VII) en condensant l'aniline et l'éthyl malonate d'éthyle, alors qu'il n'a pu préparer la 2.4-dioxyquinoléine non substituée en 3 par cette méthode :



Nous sommes sur le point de vérifier dans quelle mesure une pareille constatation peut s'appliquer à d'autres exemples choisis dans le groupe des coumarines.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Malonate de di-phényle. — Une molécule de malonate d'éthyle et deux molécules de phénol sont chauffées au reflux pendant 48 heures à 200°-250°. Le produit obtenu est rectifié sous vide.

Le résidu de la distillation du produit précédent soumis à une sublimation sous vide nous a donné une petite quantité de cristaux qui, après plusieurs recristallisations, fondent à 49°.

Malonate de di-crésyle (méta). — Se forme dans les mêmes conditions que le malonate de di-phényle, mais en partant de deux molécules de *m*-crésol et d'une molécule de malonate d'éthyle; F = 69°.

Méthyl-3-hydroxy-4-coumarine. — En utilisant la technique suivie pour la préparation du malonate de phényle et d'éthyle, c'est-à-dire en chauffant un mélange d'une molécule de méthyle malonate d'éthyle et d'une molécule de phénol au reflux à 200°-240° au bain métallique pendant 48 heures, on obtient, après élimination des têtes, un résidu à partir duquel il est possible d'obtenir par sublimation sous un vide de 5 mm, des cristaux qui par le P. F. (230°) et le point de fusion mélangé ont pu être identifiés avec la méthyl-3-hydroxy-4-coumarine, préparée à l'aide de la méthode de Pauly et Lockemann. En utilisant des techniques analogues nous avons de même obtenu :

La *n*-propyl-3-hydroxy-4-coumarine (F = 139°) en partant de phénol et du propyl-malonate d'éthyle (rendement 15 0/0);

la phényl-3-hydroxy-4-coumarine (F = 240°) avec un mélange de phénol et de phénylmalonate d'éthyle (rendement 20 0/0)

et la phényl-3-hydroxy-4-méthoxy-7-coumarine (C₁₁H₁₀O₃) en partant d'un mélange d'ester monométhylé de la résorcine et de phénylmalonate d'éthyle. Cristaux blancs (F = 202°).

Analyse :

C calculé 71,64
H calculé 4,47

C trouvé 71,32
H trouvé 4,15

Nous remercions M. P. Meunier qui a bien voulu examiner les substances précédentes (sauf la dernière) du point de vue spectral. Les spectres dans l'U. V. obtenus sont d'ailleurs identiques à ceux que nous ont donné les mêmes corps préparés par la méthode de Pauly et Lockemann et publiés dans notre dernière communication.

(1) SPAETH, SIMON et LINTNER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1936, **69**, 1656. — (2) STAHMANN, HUEBNER et LINK, *Journ. of Biol. Chem.*, 1941, **138**, 513. — (3) MEUNIER et MENTZER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, **25**, 80 à 86. — (4) ANSCHUTZ, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1903, **36**, 465. — (5) PAULY et LOCKEMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1915, **48**, 31. — (6) MENTZER et MEUNIER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1942, sous presse. — (7) SONN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1917, **50**, 1299. — (8) HOESCH, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1915, **48**, 1122. — (9) BAUMGARTEN et KANONI, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1927, **60**, 832. — (10) KUHN et SCHWARZ, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1941, **74**, 1617.

Laboratoire de Recherches des Établissements Roussel.

N° 28. — Les acides gras di- et triéthyléniques en C., dans l'huile de poissons du Cambodge; par Pierre BAUDART (4.8.43).

I. — Une fraction contenant presque uniquement les acides étudiés a été isolée après une série de fractionnements par distillation et précipitation de savons insolubles.

II. — Par bromuration, une faible quantité d'hexabromures fondant vers 140° (légèrement solubles dans l'éther sulfurique, insolubles dans l'éther de pétrole) a été mise en évidence. L'acide eicosadiénoïque ne donne aucun bromure cristallisé.

III. — Les tétra- et hexabromures liquides ont été fractionnés et débromés. L'ozonolyse a montré que ces acides répondaient aux formules :

Δ 11:12, 14:15 eicosadiénoïque.

Δ 8:9, 11:12, 14:15 eicosatriénoïque.

Dans un précédent travail (1,2) sur les acides gras fortement insaturés de l'huile de foie de requin de la Méditerranée (*Carcharodon Carcharias*), nous avons isolé des acides en C 20 et C 22 à deux ou trois doubles liaisons. Nous avions constaté que ces acides ne semblaient pas donner de bromures cristallisés, comme leurs homologues en C 18. Nous avons repris l'étude des acides en C 20 sur une matière première plus riche en ces acides; nous occupant systématiquement des produits de bromuration. Le plan de l'étude est le suivant: isolement d'une fraction comprenant presque uniquement un mélange des deux acides étudiés, par les méthodes déjà utilisées. Bromuration à très basse température. Étude de tous les bromures obtenus. Débromuration de certaines fractions et étude de la constitution des acides par ozonolyse. Nous avons ainsi constaté que l'acide eicosatriénoïque donnait une petite quantité de bromures insolubles dans l'éther et fondant vers 140°, une quantité encore plus faible soluble dans l'éther et insoluble dans l'éther de pétrole (F. 140°). Ce dernier, identique au précédent, provient sans doute de la partie restée soluble dans l'éther sulfurique. Enfin, une grande quantité de bromure huileux fournissant par débromuration un acide Δ 8:9, 11:12, 14:15 eicosatriénoïque. L'acide eicosadiénoïque ne donne aucun bromure cristallisé et répond à la formule Δ 11:12, 14:15 eicosadiénoïque. Ces résultats sont en plein accord avec ceux trouvés pour l'huile de foie de *Carcharodon Carcharias*.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

L'huile étudiée avait les caractéristiques chimiques suivantes: indice de saponification: 199,5; indice d'iode: 91; bromures insolubles dans l'éther, 9,5 0/0 contenant 68,1 0/0 de Br.

Les acides obtenus à partir de 4 kg d'huile ont été débarrassés de la majeure partie des acides saturés par cristallisation dans le méthanol à 85 0/0 froid. Les acides fluides, transformés en esters méthyliques ont été distillés et la fraction bouillant de 195° à 205° sous 0,8 mm recueillie (52 g). Ces esters ont été soumis à une suite de fractionnements: précipitations de savons de Pb dans l'alcool, ou de savons de Na dans l'acétone et rectifications sous pression réduite, suivant une technique analogue à celle déjà utilisée (1,2). La fraction finale (19 g d'esters méthyliques) avait: indice de saponification 175,2, indice d'iode 198 (calculé pour $C_{20}H_{32}O_2CH_3$: 1 S = 173,9, 1 J = 157,7; pour $C_{22}H_{34}O_2CH_3$: 1 S = 175,0, 1 J = 238). Une portion hydrogénée totalement sur Ni Raney et saponifiée a donné de l'acide *n*-eicosanoïque (F. 75°-76°) indiquant que la fraction est constituée par des acides en C., à chaîne normale.

Les acides libérés (16 g) ont été dissous dans 300 cm³ d'éther sulfurique, puis, la solution agitée mécaniquement et maintenue à -10°, -15°, traitée par un

mélange à volumes égaux de brome et d'acide acétique glacial jusqu'à saturation en brome (5 heures environ). Après repos de 5 heures à -5° , 0° , la solution a été filtrée et les bromures précipités [A] lavés à l'éther froid. La solution et l'éther de lavage ont été débarrassés du brome en excès par SO_2Na , et l'éther chassé dans le vide. Le résidu dissout dans 200 cm^3 d'éther de pétrole (Eb: 40° - 60°) et maintenu 4 heures à -10° a abandonné un mélange de liquide brun visqueux et de solide cristallin [B]. Enfin, la solution débarrassée du solvant a laissé un produit huileux [C]. Voici, une fois pour toutes, les teneurs théoriques en brome des bromures en C_{22} :

Acide	Bromure	Br 0/0
$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2 (=)$,	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2 \text{ Br}_2$	34,0
$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2 (=)$,	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2 \text{ Br}_2$	50,9
$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2 (=)$,	$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2 \text{ Br}_2$	61,0
$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2 (=)$,	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2 \text{ Br}_2$	67,8

Bromures (A). — 3,9 g à 66,1 0/0 de Br. Il s'agit d'un mélange d'hexa- et d'octobromures. Ils ont été traités par 100 cm^3 d'acétate d'éthyle bouillant; après refroidissement et filtration, l'acétate d'éthyle a été chassé de la solution, abandonnant un résidu qui a été traité à nouveau par de l'acétate d'éthyle. L'opération a été répétée cinq fois, en diminuant chaque fois la quantité de solvant. Le résidu final (0,4 g, Br 0/0 : 62,1) fondait vers 140° , contenait de l'hexabromure souillé d'un peu d'octobromure.

Bromures (B). — 3,3 g. Le mélange a été dissout dans un peu d'éther et refroidi à -10° . Par filtration et lavage rapide, les bromures visqueux et cristallisés ont été séparés. Bromures visqueux : Br 0/0 55,2; débromés par Zn et l'éthanol chlorhydrique, ils donnaient un produit partiellement insoluble dans l'éther de pétrole; ils proviendraient donc d'acides en partie oxydés, saturés par le brome. Bromures cristallisés : après deux cristallisations dans l'éther de pétrole; 0,2 g, F. 140° , Br. 0/0 61,7; ils paraissent identiques à ceux extraits de [A].

Bromures (C). — 28 g Br 0/0 53,8. Ils ont été soumis à toute une série de fractionnements basés sur la propriété qu'ont les bromures liquides, d'être d'autant moins solubles dans l'alcool dilué qu'ils sont plus riches en brome. La technique est la suivante : le bromure est dissout dans l'alcool à 95° et on ajoute de l'eau goutte à goutte jusqu'à ce qu'une couche insoluble se sépare; on recommence avec la solution alcoolique restante, ou avec le bromure déposé, après l'avoir redissout dans de l'alcool. Les opérations sont poursuivies méthodiquement jusqu'à ce que deux fractions successives aient des teneurs en brome sensiblement égales. Ainsi, après une quinzaine de fractionnements, on a obtenu : [C₁], 8 g, Br. 0/0 50,3 et [C₂], 9,5 g Br 0/0 60,5. Chacune de ces fractions, débromée par Zn et l'éthanol chlorhydrique a donné des esters (4 g avec C₁ et 3,5 g avec C₂) qui ont été ozonisés (1,2). Dans le premier cas, les produits principaux mis en évidence ont été : acides carbonique, acétique, caproïque, undécanedicarboxylique et acétaldéhyde; dans le deuxième cas : acides carbonique, acétique, caproïque, subérique et acétaldéhyde. Ce qui permet de donner les formules : $\Delta 11:12$, $14:15$ eicosadiénoïque et $\Delta 8:9$, $11:12$, $14:15$ eicosatriénoïque.

(1) P. BAUDART, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 922. — (2) P. BAUDART, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 440, 443.

(Institut technique supérieur
de la Chambre de commerce de Marseille.
École de Chimie.)

N^o 29. — Sur la mécanisme de la réaction d'oxydation superficielle du fer: par M^{me} A. MICHEL, MM. J. BÉNARD et G. CHAUDRON (28.5.43).

Le fer chauffé en atmosphère oxydante se recouvre à la surface d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur croît en fonction du temps jusqu'à disparition du métal. La loi d'oxydation isotherme a été étudiée par différents auteurs qui ont tenté d'en donner une expression analytique pour remonter ensuite au mécanisme de formation de la couche oxydée (1 à 4). Ce mécanisme est cependant trop complexe pour pouvoir être élucidé par des études exclusivement cinétiques; le fer est en effet susceptible de donner naissance simultanément à plusieurs oxydes définis qui se trouvent les uns par rapport aux autres dans un état d'équilibre partiel subordonné à des possibilités mal connues de diffusion. C'est pourquoi il est nécessaire de faire un examen physico-chimique de la pellicule formée en vue d'établir:

- 1° La répartition en profondeur des différents oxydes à température donnée;
- 2° L'influence de la température sur cette répartition;
- 3° Les modifications qui affectent éventuellement ces oxydes par suite de la formation de solutions solides.

L'un de nous a proposé récemment (5) d'appliquer à l'étude des couches oxydées l'analyse thermomagnétique et l'analyse aux rayons X par la méthode de Debye-Scherrer; ces deux méthodes semblaient devoir donner d'excellents résultats dans cette voie car elles n'exigent que de très faibles quantités de substance et permettent de ce fait une exploration locale sur des couches oxydées d'épaisseur réduite. Par ailleurs l'analyse thermomagnétique est une méthode de choix pour l'étude des oxydes de fer. On sait qu'elle consiste à identifier les corps ferromagnétiques et leurs solutions solides en déterminant la température de disparition réversible du ferromagnétisme (point de Curie). Les trois oxydes de fer : FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ont des propriétés magnétiques très différentes; leurs solutions solides réciproques sont également douées de propriétés magnétiques particulières. Les unes et les autres se distinguent donc facilement dans un mélange complexe au moyen de l'analyse thermomagnétique.

Nous avons examiné à l'aide de ces deux méthodes les pellicules formées à l'air libre par chauffage de plaquettes de fer de haute pureté (fer électrolytique refondu dans le vide), dans un four électrique à résistance de nickel-chrome maintenu à température constante à l'aide d'un régulateur. Par un léger pliage de la plaque métallique oxydée on décolle très facilement la pellicule qui la recouvre et le métal est mis à nu. Les écailles d'oxyde sont pulvérisées et examinées à l'analyse thermomagnétique soit à l'air, soit sous vide. L'examen sous vide se fait en introduisant la poudre dans une petite ampoule de silice que l'on scelle après y avoir fait le vide à l'aide d'une trompe de Langmuir, et que l'on place dans le thermomagnétomètre. L'examen aux rayons X par la méthode normale de Debye-Scherrer se fait également sur cette poudre. Les diagrammes obtenus permettent d'identifier les oxydes et de déterminer leurs constantes de réseau, mais l'examen séparé des constituants aux différentes profondeurs est en général impossible. Néanmoins on peut reconstituer par le raisonnement la succession des oxydes en fonction de la profondeur à l'aide de ces diagrammes, en admettant qu'ils se succèdent aux différents niveaux par ordre de teneur en oxygène décroissante lorsqu'on passe des régions superficielles aux régions profondes. L'épaisseur de chaque couche est, d'autre part, proportionnelle à l'intensité relative des raies caractéristiques du constituant de cette couche dans le diagramme d'ensemble. Il ne faut pas d'ailleurs se faire de cette stratification une idée trop stricte en admettant dans tous les cas l'existence d'une limite géométriquement définie entre les couches contiguës; l'examen micrographique montre qu'il peut exister dans certains cas des régions dans lesquelles se trouvent juxtaposées, suivant une transition progressive, les constituants fondamentaux de deux couches voisines.

Les essais ont été faits à différentes températures comprises entre 250° et 900° . Nous résumerons ici les résultats les plus caractéristiques :

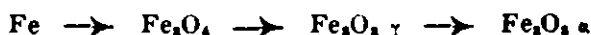
1° *L'oxydation à 250°* est extrêmement lente et il faut plusieurs semaines pour obtenir à cette température une pellicule suffisamment épaisse pour pouvoir être détachée du métal. Cette pellicule est rigoureusement continue et offre un aspect velouté. L'analyse thermomagnétique et les rayons X montrent qu'elle est constituée presque exclusivement par Fe_2O_3 sous sa forme γ (*).

On constate la présence à côté de Fe_2O_3 γ d'une petite quantité de Fe_3O_4 . Le mécanisme de l'oxydation à 250° est donc le suivant :



Le fait que ce soit la forme γ du sesquioxyde qui prenne naissance n'a rien d'étonnant car on sait qu'elle se forme par oxydation de Fe_2O_3 à basse température (6);

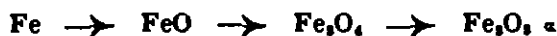
2° *Dans l'intervalle 400° à 600°* , la pellicule renferme à la fois Fe_2O_3 et Fe_3O_4 en proportions variables. Le sesquioxyde qui résulte de l'oxydation superficielle de Fe_2O_3 apparaît cette fois sous la forme rhomboédrique. Le mécanisme de l'oxydation est ici le suivant :



3° *Au-dessus de 600°* , on voit apparaître FeO dans la pellicule. Le fait que FeO n'est observé qu'au delà de 600° est en bon accord avec la propriété de cet oxyde d'être stable seulement aux températures supérieures à 570° (6). La quantité de FeO est d'autant plus grande que la température est plus élevée et la pellicule obtenue par un chauffage de 3 heures à l'air à 900° suivi d'un refroidissement

(*) On sait que Fe_2O_3 peut exister sous deux formes : l'une dite α à structure rhomboédrique et stable jusqu'à 1000° , et l'autre dite γ cubique, ferromagnétique, instable aux températures moyennes avec tendance à se transformer en la variété α .

brusque est constitué en majeure partie par FeO. L'analyse thermomagnétique montre à côté de FeO la présence d'une très faible quantité de Fe₃O₄ répartie dans la région superficielle de la couche oxydée et d'un film de Fe₃O₄. Le mécanisme de l'oxydation est donc ici le suivant :



mais les deux dernières réactions sont pratiquement localisées dans les régions superficielles et n'intéressent qu'une faible proportion de FeO. Il faut noter l'importance du refroidissement brusque de cette pellicule; un refroidissement lent entraînerait une décomposition partielle de FeO suivant la réaction :



et conduirait à porter un jugement erroné sur la teneur réelle de la pellicule en oxyde magnétique à la température de formation.

De ces observations il résulte que la nature des constituants de la pellicule d'oxydation du fer à l'air libre est fonction de la température d'oxydation et des conditions du refroidissement. *La vitesse d'oxydation du fer augmente avec la température mais le degré d'oxydation des produits de cette réaction diminue simultanément.* Cette variation est beaucoup trop importante pour qu'elle puisse s'expliquer par l'accroissement de la tension de dissociation des oxydes. Il est nécessaire de faire appel aux phénomènes de diffusion pour en rendre compte.

Examinons le mécanisme de formation de la pellicule d'oxydation, non plus au point de vue de la nature des réactions successives, mais à celui de leur possibilité de développement. La pellicule formée à 900° dans les conditions indiquées plus haut est compacte, exempte de fissures comme en témoigne l'aspect brillant de sa cassure; elle réalise de ce fait une séparation géométrique sans défaut entre le métal et l'atmosphère. Dans ces conditions, il est nécessaire d'admettre que si la réaction progresse, c'est grâce à la diffusion des éléments à travers l'oxyde qui résulte de leur combinaison et tend à les isoler. Il y a plusieurs façons de concevoir cette diffusion.

La première consiste à admettre que c'est l'oxygène qui diffuse à travers l'oxyde de la pellicule pour agir sur le métal. Dans cette hypothèse la réaction d'oxydation se produirait exclusivement à la surface de séparation oxyde-métal. La vitesse d'oxydation mesurée par les méthodes d'enregistrement continu correspondrait à la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers la couche oxydée; c'est en effet le phénomène le plus lent — en l'espèce la diffusion — qui doit imposer son allure à la loi d'oxydation.

La seconde façon de concevoir la diffusion consiste à admettre que c'est le fer qui diffuse à travers l'oxyde de la pellicule et vient réagir sur l'oxygène de l'air à la surface de la couche oxydée. Elle repose sur le fait que les ions métalliques diffusent beaucoup plus facilement que les ions métalloïdiques dans les réseaux d'oxydes. Dans cette hypothèse proposée par Pfeil (7) la réaction d'oxydation serait localisée au voisinage de la surface de séparation entre l'oxyde et l'atmosphère.

Le fait que la pellicule qui apparaît au bout de quelques heures sur le fer chauffé à 900° est constituée en majeure partie par FeO conduirait à adopter la seconde hypothèse. Nous avons pu mettre en évidence au moyen de deux expériences très simples le rôle joué par la diffusion du fer dans l'élaboration de la pellicule.

Première expérience. — La pellicule qui se forme après 3 heures de recuit à 900° à l'air sur une plaquette de fer pur est compacte et possède une cassure brillante. Nous avons dit qu'elle était constituée en majeure partie par FeO. Si l'on prolonge la durée du chauffage le protoxyde prédomine toujours mais il apparaît à côté une certaine quantité de Fe₃O₄ dans la région superficielle (fig. 1 a). Nous avons pris une pellicule de 3 heures à 900° et nous l'avons détachée du métal sous-jacent par flexion; nous l'avons ensuite portée 8 heures à 900° à l'air. L'analyse thermomagnétique et les rayons X montrent que ce traitement l'a transformée presque totalement en Fe₃O₄ (fig. 1 b et 1 c).

La comparaison de deux pellicules obtenues l'une et l'autre à la suite d'un séjour de 11 heures à 900°, avec cette seule différence que l'une d'elles a été isolée au bout de 3 heures, du métal sur lequel elle se développait révèle donc une différence fondamentale de composition. En l'absence du support métallique les constituants de la pellicule évoluent très rapidement vers le terme le plus oxydé. Cette différence ne peut s'expliquer par un simple effet de protection. Celui-ci ne s'exerce en effet que sur l'une des faces de la pellicule et est insuffisant pour rendre compte de

l'extrême résistance que FeO semble opposer à l'oxydation lorsque la pellicule se trouve au contact du métal.

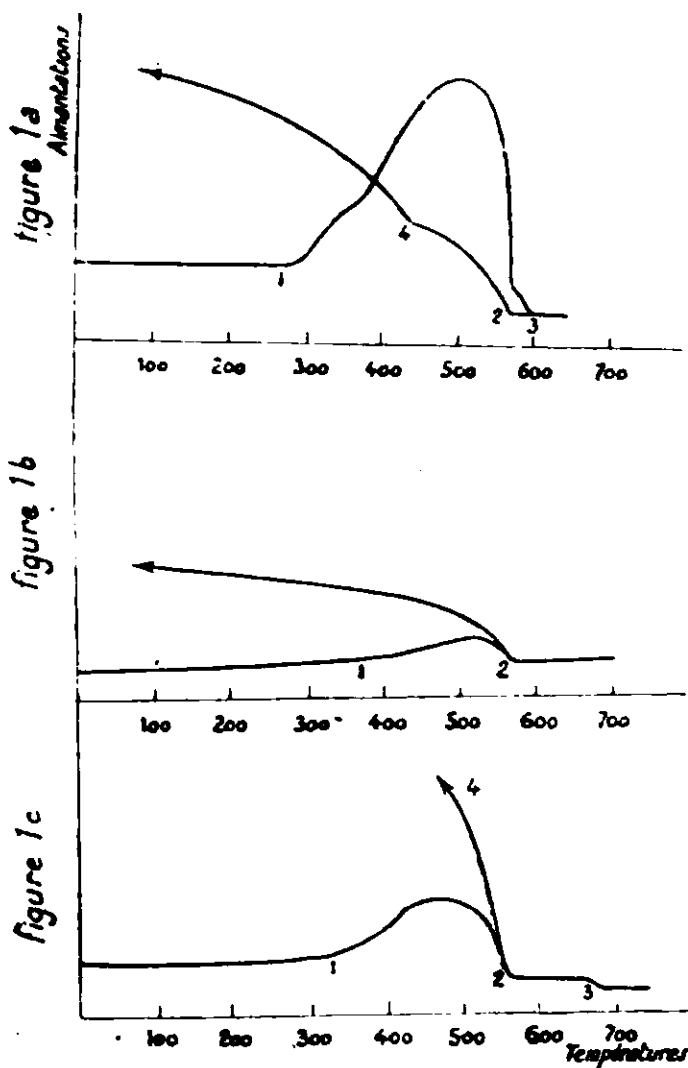


Figure 1 (a). — Analyse thermomagnétique d'une pellicule d'oxyde formée par chauffage du fer pendant 11 heures à 900° .

1. Décomposition de FeO au chauffage.
2. Point de Curie de Fe_3O_4 .
3. Recombinaison $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 4 \text{FeO}$.
4. Décomposition de FeO au refroidissement.

Figure 1 (b). — Analyse thermomagnétique d'une pellicule d'oxyde formée par chauffage du fer pendant 3 heures à 900° , détachée de son support et maintenue 8 heures à 900° (même sensibilité que pour 1) (a).

1. Décomposition de traces de FeO .
2. Point de Curie de Fe_3O_4 .

Figure 1 (c). — Analyse thermomagnétique en grande sensibilité de la pellicule précédente.

1. Décomposition de traces de FeO .
2. Point de Curie de Fe_3O_4 .
3. Point de Curie de Fe_2O_3 .
4. Accroissement du ferromagnétisme de Fe_3O_4 dû à la présence de Fe_2O_3 .

Deuxième expérience. — Une plaquette de fer très mince est oxydée à 900° dans les mêmes conditions que précédemment jusqu'à disparition totale du métal en profondeur. La plaquette d'oxyde que l'on obtient à la suite de ce traitement se renferme plus de FeO ; elle est constituée par un mélange des oxydes Fe_2O_3 et Fe_3O_4 .

Ces deux expériences montrent que si à 900° la pellicule est constituée en majeure partie par FeO , ce n'est pas par suite de la difficulté que peut avoir l'oxygène à y pénétrer mais par suite de l'influence que le support métallique exerce à distance sur les constituants.

Ces observations se rapportent uniquement à des pellicules d'oxyde qui sont compactes et adhérentes au métal, c'est-à-dire pratiquement à toutes les pellicules formées à température constante en atmosphère sèche et calme. Lorsque l'oxydation a lieu à température variable, l'inégale dilatabilité des couches de composition différente entraîne une fissuration et l'oxygène pénètre directement dans les régions profondes par un mécanisme qui n'a rien à voir avec la diffusion. Il en résulte un décollement partiel ou total des couches superficielles qui sont ainsi soustraites à l'influence directe du métal. La diffusion du fer ne vient plus compenser la pénétration de l'oxygène vers l'intérieur et la pellicule se transforme entièrement en Fe_2O_3 .

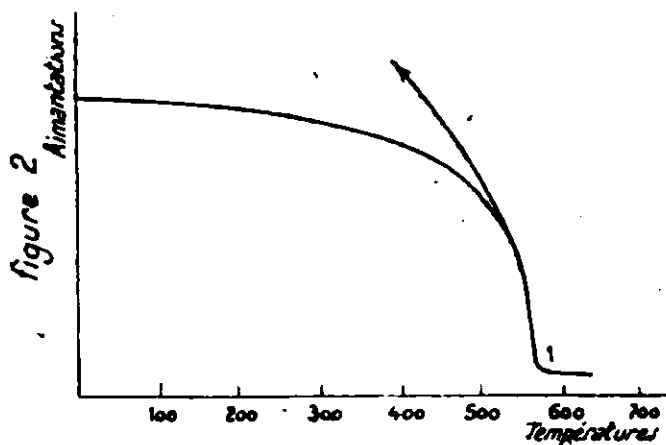


Figure 2. — Analyse thermomagnétique des produits de l'oxydation complète du fer (100 heures à 900°).

1. Point de Curie de Fe_2O_3 .

Dans un travail récent (8), N. T. Belaïev a étudié l'oxydation d'échantillons de fer de forme cubique soumis à des cycles thermiques successifs de 20 à 900°. La forme géométrique en croix de malte qui apparaît après un certain nombre de cycles nécessite comme dans nos expériences l'intervention simultanée d'une diffusion du fer et de l'oxygène. Mais l'examen des couches oxydées obtenues dans ces conditions montre qu'elles sont constituées presque exclusivement par Fe_2O_3 , ce qui est tout à fait normal lorsqu'il s'agit, comme ici, d'une oxydation à température variable.

L'existence d'une diffusion du fer dans les pellicules d'oxydation est donc établie par un certain nombre d'observations concordantes. Cette diffusion se superpose à la diffusion de l'oxygène prévue par les théories classiques et contribue à maintenir dans un état d'oxydation inférieur les oxydes formés aux températures élevées. La répartition des constituants aux différents niveaux de la pellicule est déterminée par l'établissement d'un équilibre dynamique entre les deux courants de diffusion antagonistes. Nous examinerons dans une prochaine publication les arguments apportés en faveur de cette thèse par les mesures très précises du paramètre cristallin de FeO .

(1) N. B. PILLING et R. E. BEDWORTH, *J. Inst. of Metals*, 1923, 29, 529. — (2) A. PORTÉVIN, E. PRETET et H. JOLIVET, *Rev. Mét.*, 1934, 31, 101, 186 et 219. — (3) G. VALENSI C. R., 1936, 898, 1252. — (4) P. CHEVENARD, *Bull. Soc. Chim. France*, Séance du 28 mai 1943. — (5) G. CHAUDRON, *Métaux et corrosion*, 1942, p. 17. — (6) G. CHAUDRON, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1935, 44, 345. — (7) L. B. PFEIL, *J. Iron Steel Inst.*, 1929, 119, 501, 559; 1931, 188, 237. — (8) N. T. BELAIEV, *Bull. Soc. Minéralogie*, 1942, 84, 200.

N° 30. — Spectres d'absorption infrarouges et modes de vibration de sels métalliques II (fumarates et maléates); par MM. Cl. DUVAL et J. LECOMTE et Mlle A. DELAY (2.4.43).

Poursuivant nos recherches sur les sels métalliques d'acides organiques à petit nombre d'atomes de carbone, nous avons obtenu, entre 600 et 1.600 cm^{-1} environ, les spectres d'absorption d'une trentaine de fumarates et maléates neutres et de quelques fumarates et maléates acides. Nous montrons qu'il est possible de rattacher les trois quarts environ des fréquences observées à des modes de vibration déterminés des modèles moléculaires. La discussion des résultats montre que l'on retrouve les caractéristiques dues à l'existence de l'isomérisie *cis-trans* bien connue, les bandes infrarouges des fumarates étant, en nombre et en position, différentes de celles des maléates.

Dans un premier mémoire (1), nous avons examiné, entre 600 et 1600 cm^{-1} environ, les spectres d'absorption infrarouges de sels métalliques se rapportant à des acides aminés et à des acides alcools, à l'état de poudres. Dans le même domaine spectral, et avec la même technique, nous passons maintenant aux maléates et aux fumarates. Au cours d'un autre travail (2), nous avons mesuré les spectres des sels métalliques de diacides, et en particulier des succinates, qui possèdent le même nombre d'atomes de carbone que les maléates et les fumarates. Aussi, nous a-t-il paru intéressant d'étudier les premiers termes des sels de diacides à fonction éthylénique.

A notre connaissance, aucun maléate, ni fumarate n'avait été examiné jusqu'ici dans l'infrarouge. Les spectres Raman des maléate et fumarate de sodium, en solution aqueuse, sont donnés par Trumpy (résultats incomplets) (3), puis par Edsall (4).

Préparation des sels.

Fumarates. — Le point de départ est l'acide fumarique pur commercial. Celui-ci réagit, à chaud, sur les carbonates métalliques; on évapore après filtration. De cette manière ont été obtenus les sels de glucinium, sodium, magnésium, calcium, nickel, cobalt, zinc, strontium, baryum. Par double décomposition avec la solution aqueuse du sel de sodium, nous avons précipité les sels de chrome, manganèse, cuivre, cadmium, argent, cérium trivalent, plomb, uranyle. Les sels d'ammonium, lithium et potassium ont été préparés par neutralisation de l'acide avec la base titrée correspondante. Toutefois, les deux derniers sels sont si déliquescents qu'ils n'ont pu être utilisés.

Maléates. — Par saturation de la solution aqueuse de l'acide par les carbonates métalliques, à chaud, nous avons obtenu les sels de glucinium, sodium, magnésium, calcium, manganèse, nickel, cobalt, cuivre, zinc, strontium, cadmium, baryum, cérium trivalent. Avec le sel de sodium par double décomposition, ont été obtenus ceux de chrome, d'argent et de plomb. Le sel neutre d'ammonium résulte de la neutralisation de l'acide par l'ammoniaque. Les sels acides d'ammonium et de magnésium proviennent de la cristallisation simultanée du sel neutre et de la quantité calculée d'acide maléique.

Résultats expérimentaux et leur interprétation.

Nos résultats expérimentaux sont résumés dans les figures 1 et 2 et dans les tableaux de nombres, donnés à la fin de l'article. Nous allons essayer de les interpréter en nous aidant de nos conclusions antérieures sur les modes de vibration du groupement carboxyle ionisé dans les sels métalliques et, suivant une méthode déjà souvent utilisée par nous, en comparant nos spectres à ceux des composés de structure analogue.

Toute la discussion et l'interprétation sont dominés par la différence de symétrie bien connue, entre les maléates et les fumarates. En admettant une structure plane pour ces molécules, les maléates peuvent posséder, au plus, un axe binaire contenu dans ce plan (symétrie C_{2v}) alors que les fumarates donnent lieu à un centre de symétrie (symétrie C_{2h}). Dans le premier cas, presque toutes les vibrations des molécules donnent naissance à la fois à des bandes infrarouges et à des raies Raman, alors que, dans le deuxième cas, aucune fréquence, active dans l'absorption, ne doit se retrouver dans la diffusion, et inversement aucune raie Raman ne doit donner lieu à une correspondance dans le spectre infrarouge.

Par conséquent, avant d'aller plus loin on prévoit que, les spectres des fumarates posséderont moins de bandes d'absorption (ou de raies Raman) que ceux des maléates. Une simple inspection des tableaux que nous donnons montre qu'il en est bien ainsi.

Pour effectuer la classification des bandes, nous considérerons successivement

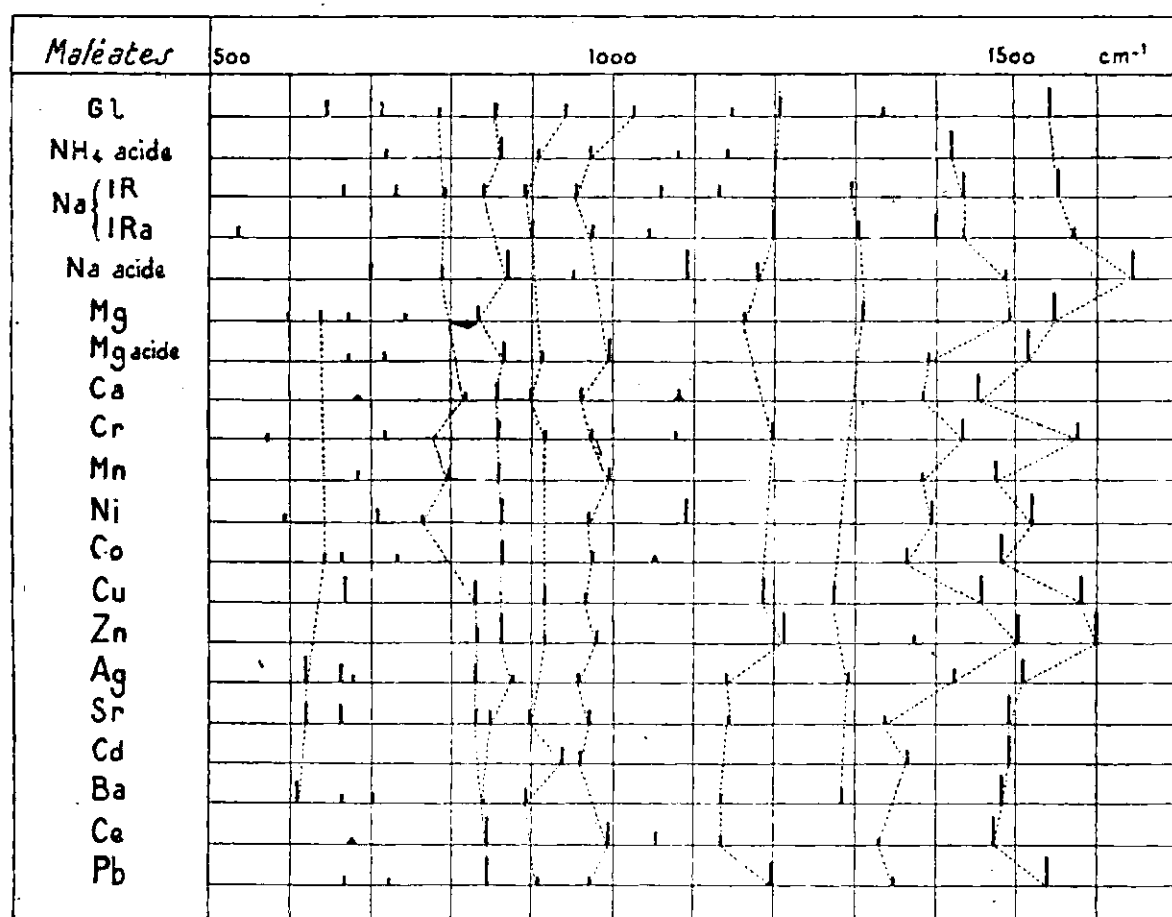


FIG. 1. — Positions et intensités des bandes d'absorption des maléates.

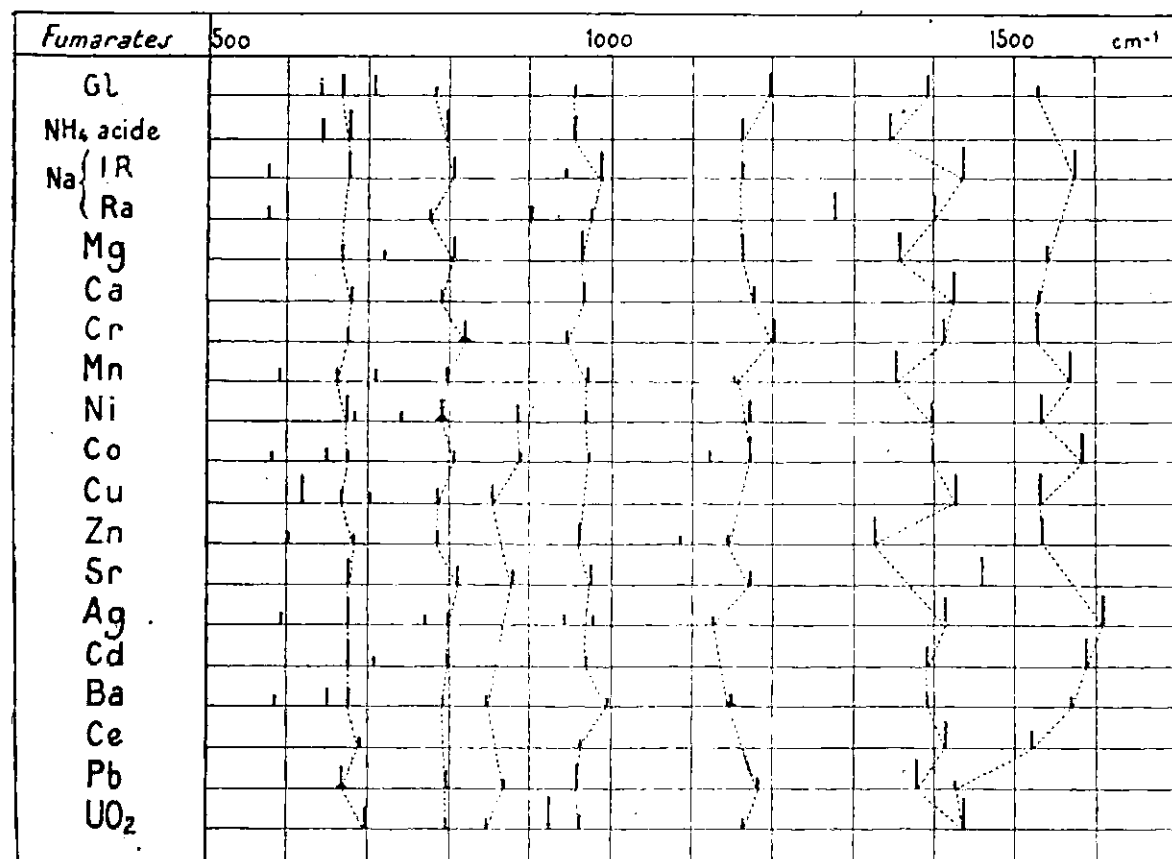


FIG. 2. — Positions et intensités des bandes d'absorption des fumarates.

trois modèles moléculaires : a) en supposant les groupements carboxyles comme ponctuels; b) en tenant compte de la structure et des vibrations propres de ces groupements, enfin c) en admettant que les groupements carboxyles constituent une masse unique avec les atomes de carbone auxquels ils sont reliés. Quoique ces approximations puissent paraître fort grossières au premier abord — et surtout la dernière — elles conduisent pratiquement à de bons résultats en raison de ce que les différents vibrateurs, contenus dans la molécule, conservent en grande partie leur individualité, c'est-à-dire que l'on retrouve, pour chacun d'eux, des fréquences de vibration, qui dépendent relativement peu du reste de la molécule. Il y a, en plus, bien entendu, des modes de vibration, qui mettent en jeu l'ensemble de la molécule, et dont, par suite, les fréquences varient dans de larges proportions, en passant d'une configuration à une autre.

1° *Modèle à quatre masses.* — Les modes de vibration sont représentés dans la figure 3. ω_i se rapportant aux maléates et ω'_i aux fumarates. Toutes les vibrations des premiers (sauf ω_4) donnent, à la fois des bandes d'absorption et des raies, Raman, alors que, $\omega'_1, \omega'_2, \omega'_3$ apparaissent seulement dans la diffusion et $\omega'_4, \omega'_5, \omega'_6$ seulement dans l'absorption. On peut dire que ω_1 et ω'_1 représentent une vibration entre les deux atomes de carbone et $\omega'_2, \omega'_3, \omega_2, \omega_3$ des vibrations de valence entre un atome de carbone et un substituant X. Ces deux remarques vont nous servir à trouver les fréquences correspondantes.

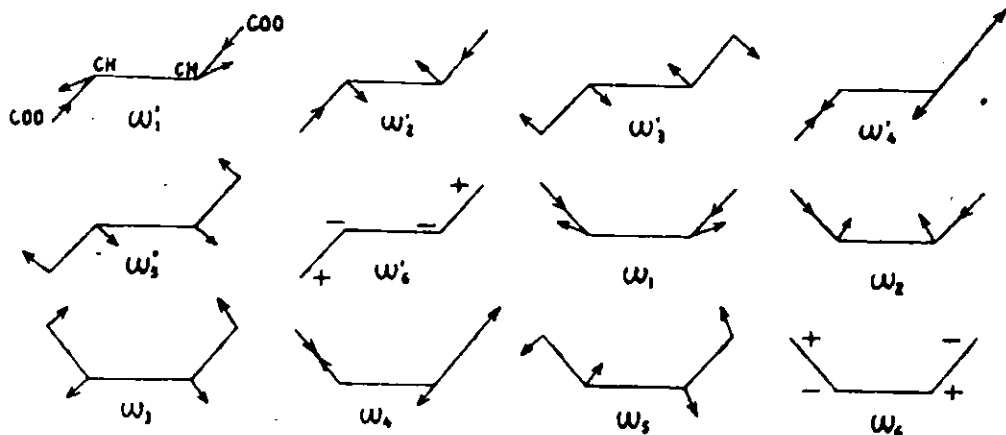


FIG. 3. — Modes de vibration d'un modèle moléculaire à quatre masses.

Nous avons montré, dans des recherches antérieures (2,5), que le groupement carboxyle était comparable, pour ses effets spectroscopiques, à un groupement nitro. On ne connaît malheureusement pas le spectre du dinitro-éthène-1.2. En son absence, nous pouvons chercher des points de comparaison dans les dérivés chlorés et bromés, le groupement carboxyle (considéré comme une masse unique) donnant généralement lieu à des fréquences comprises entre les deux, et beaucoup plus voisines de celles du dérivé bromé que du dérivé chloré. Nous examinerons donc les identifications faites relativement aux vibrations des chlorures et bromures d'éthylène *cis* et *trans*.

De nombreux travaux tant théoriques qu'expérimentaux (dans l'infrarouge et dans le spectre Raman) ont été faits sur ce sujet. On peut en conclure que l'identification des fréquences observées (ou calculées) avec des modes de vibration déterminés est assez bien fixée dans l'ensemble. Pour la forme *cis*, l'accord est complet sur les vibrations $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$; pour ω_5 et ω_6 , on a proposé d'intervertir les attributions que nous donnons : il semble que la présence d'une forte bande d'absorption vers 568 cm^{-1} pour le dérivé chloré (suivant les mesures de l'un de nous), permet d'identifier cette fréquence avec la vibrations ω_5 , car la vibration ω_6 doit être inactive en absorption pour les dérivés symétriques.

Cis.

	ω_2	ω_4	ω_3	ω_1	ω_5	ω_6	
Cl.....	179	406	564	711	850	1.587	cm^{-1}
Br.....	109	372	480	580	742	1.584	

Les valeurs des fréquences de ω_4 sont empruntées à l'infrarouge, car les raies Raman correspondantes ne semblent pas avoir été observées.

Pour la forme *trans*, le problème est plus délicat, en raison de l'alternance entre la diffusion et l'absorption et le manque de mesures, dans ce dernier cas, pour des basses fréquences. Les vibrations symétriques paraissent fixées sans ambiguïté.

Trans.

	ω'_2	ω'_2	ω'_1	ω'_4	ω'_5	ω'_6	
Cl.....	350	848	1576	812	620	?	cm ⁻¹
Br.....	218	748	1578	673	579	?	

Il existe une assez grande incertitude sur l'attribution de ω'_5 .

Les chiffres suivants possèdent l'avantage de fixer au moins l'ordre de grandeur des fréquences que l'on peut attendre pour les maléates et fumarates. (Entre crochets, nombres approximatifs mais non observés.)

Maléates.

	ω_2	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	
Infrarouge	—	—	inac.	615-625	830-960	—	cm ⁻¹
Ra (sel de Na)....	[130]	482	[380]	?	?	1646	

(Le signe — signifie que la région n'a pas été étudiée.)

Fumarates.

	ω'_1	ω'_2	ω'_1	ω'_4	ω'_5	ω'_6	
Infrarouge	inac	inac	inac	670-680	580?	?	
Ra (sel de Na)....	235	775	1657	inac	inac	inac	

2° *Modèle à huit masses.* — L'approximation suivante consiste à ne plus considérer les groupements COO comme ponctuels, mais à toujours supposer les atomes d'hydrogène comme formant une masse unique avec les atomes de carbone, auxquels ils se trouvent reliés. De cette manière, nous devons trouver, dans l'analyse, les vibrations propres des groupements carboxyles et les vibrations de toute la molécule, auxquelles ceux-ci participent (vibrations de groupe).

Un modèle à huit masses peut avoir, au plus, 18 vibrations fondamentales. Comme dans le cas des maléates ou fumarates, le degré de symétrie ne dépasse pas deux, elles sont toutes distinctes. Elles se partagent en 12 vibrations planes et 5 gauches; ou encore en 9 vibrations symétriques et 9 vibrations antisymétriques par rapport à l'axe. Suivant la classification de Kohlrausch, on distingue 7 vibrations de valence (4 symétriques et 3 antisymétriques) et 11 vibrations de déformation, 6 planes ou 5 gauches. L'intérêt de ces répartitions est de permettre une vérification des modes de vibration proposés.

Suivant une méthode, qui nous a été suggérée par M. Cabannes, pour les expliciter, nous sommes partis des modes de vibration bien connus d'un groupement $\text{O}=\text{C}-\text{C}$ en Y, à quatre masses, qui sont au nombre de six (fig. 4, ω_1 à ω_6). Nous y avons joint les trois translations T_i et les trois rotations R_i , qui ne donnent pas de bandes d'absorption, ni de raies Raman. En combinant deux modèles en Y, on aboutit à la molécule complète des maléates ou des fumarates, dont les modes de vibration

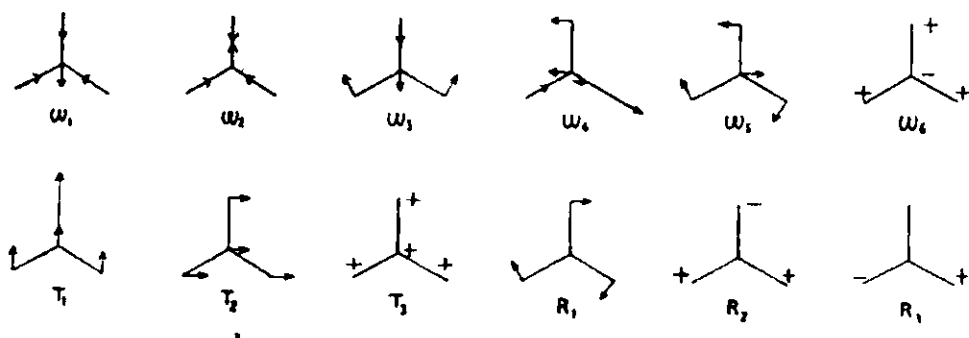


FIG. 4. — Mouvements d'un modèle moléculaire en Y à quatre masses.

s'obtiennent, dès lors, en accouplant deux à deux ceux d'une molécule simple, une fois en phase et une autre fois en opposition de phase. Cette opération conduit à un total de 24 mouvements, parmi lesquels se trouvent six translations ou rotations, planes ou gauches, qui ne donnent pas de bandes d'absorption. Il reste alors les 18 vibrations fondamentales distinctes, annoncées plus haut, et représentées dans la figure 5 pour le cas de la configuration *trans*. On en déduira immédiatement les modes de vibration du modèle *cis*.

Une autre manière d'obtenir les modes de vibration des maléates et des fumarates consiste à partir de ceux d'un modèle à six masses du type de l'ion oxalique, et à

ajouter deux atomes de carbone supplémentaires dans la chaîne. Cette manière de procéder, est particulièrement intéressante, car elle permet, d'après les études antérieures de deux d'entre nous sur les oxalates métalliques, de trouver immédiatement l'ordre de grandeur des fréquences qui correspondent à certaines vibrations.

Au modèle de l'ion oxalique, nous ajoutons ainsi des atomes de carbone, et nous passons aux 18 modes de vibration de la figure 5 à partir des 12 modes de vibration ν de la figure 6 (1) :

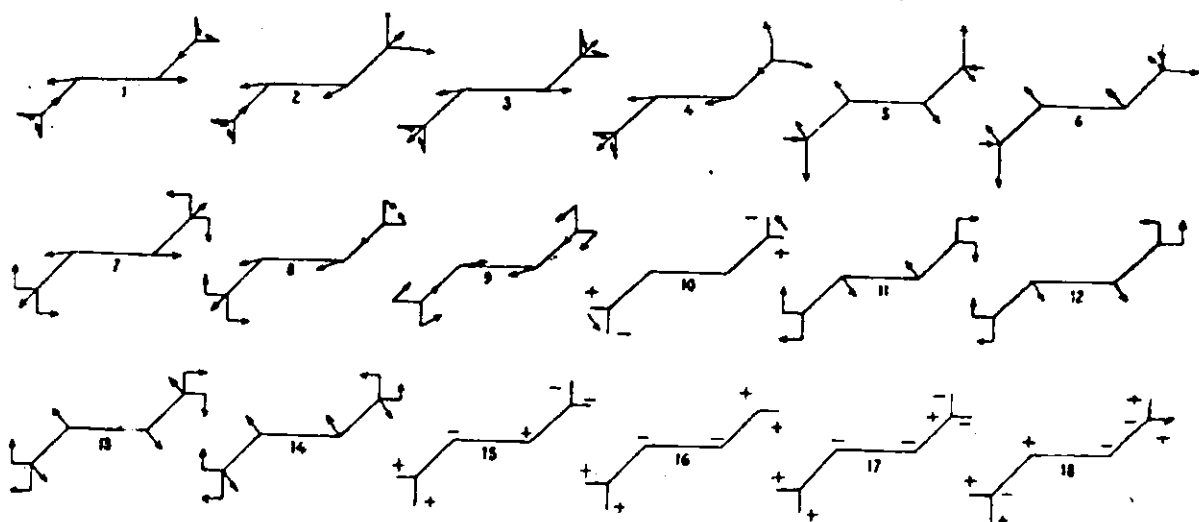


FIG. 5. — Modes de vibration d'un modèle moléculaire à huit masses.

ν_1 donne une vibration de valence antisymétrique de la chaîne γ (C-COO), n° 2, et une vibration de valence ν (COO), dans laquelle les deux groupements COO ne vibrent pas en phase, n° 4.

ν_2 donne les vibrations symétriques des précédentes, c'est-à-dire une vibration ν (C-COO), n° 1, et une vibration ν (COO), n° 3.

ν_3 donne une vibration de déformation plane du groupement COO, soit δ (COO), dans laquelle les deux groupements COO sont en opposition de phase, n° 8.

ν_4 donne une vibration de déformation, analogue à la précédente, mais dans laquelle les deux groupements COO vibrent en phase, n° 7, δ (COO).

ν_5 donne une vibration de valence ν (COO), dans laquelle les deux groupements COO sont en opposition de phase, n° 6.

ν_6 donne une vibration analogue de la précédente, mais les deux groupements COO vibrent en phase ν (COO), n° 5.

ν_7 donne une vibration de torsion, n° 10.

ν_8 donne une vibration entièrement symétrique, ν (C = C), n° 9.

ν_9 donne deux vibrations planes de déformation (vibration externes ou vibrations de groupe), n° 12 et 14.

ν_{10} donne deux vibrations analogues aux précédentes, mais de nature symétrique par rapport au centre de symétrie, alors que les précédentes étaient antisymétriques par rapport à cet élément, n° 11 et 13.

ν_{11} donne deux vibrations gauches n° 15 et 16, l'une symétrique; l'autre antisymétrique, par rapport au centre γ (C-COO).

ν_{12} donne deux vibrations gauches n° 17 et 18, l'une symétrique, l'autre antisymétrique par rapport au centre. Ce sont des déformations gauches du groupement COO : γ (COO).

On arrive bien ainsi aux 18 modes de vibration, représentés dans la figure 5, qui se rapportent aux fumarates. Une rotation de l'un des groupements C-COO fera passer immédiatement aux maléates. Pour les fumarates, avec la notation que nous avons adoptée, tous les modes de vibration impairs sont actifs dans la diffusion et interdits dans l'absorption, et tous les modes de vibration pairs donnent des bandes d'absorption et non des raies Raman. Pour les maléates, les 18 modes de vibration peuvent donner naissance à la fois à des bandes infrarouges et à des raies Raman, sauf la vibration de torsion n° 10, les vibrations gauches 15 et 17, qui restent inactives dans l'absorption, mais non dans la diffusion. Il est facile de se rendre compte, que dans ces 3 cas, au cours du mouvement vibratoire, le moment électrique de la molécule ne varie pas.

On peut parvenir d'une autre manière, à démontrer les classes des vibrations en utilisant par exemple, les tableaux donnés par Kohlrausch dans son livre sur l'effet Raman (supplément). Pour les fumarates, la symétrie est C_{2h} (un plan de symétrie,

(1) Pour éviter de dessiner deux fois les modes de vibration d'un modèle moléculaire à six masses, nous renvoyons ici à la figure 6, dans laquelle, pour obtenir les vibrations de l'ion oxalique, il faut remplacer les deux groupements COO et les deux atomes d'hydrogène par des atomes d'oxygène.

σ_z , celui de la molécule, un axe C_{2z} binaire, perpendiculaire à ce plan et un centre de symétrie i).

Type	C_{2z}	σ_z	i	Infrarouge σ_z	Raman	Nombre
A_g	s	s	s	inac.	p	7
A_u	s	as	as	M_z	interdit	3
B_g	as	as	s	inac.	dp	2
B_u	as	s	as	M_z	interdit	6

Pour les maléates, la symétrie se chiffre par C_{2v} (un plan de symétrie C_{2v} , dans lequel se trouve la molécule, un axe de symétrie C_{2v} contenu dans ce plan, σ_y représentant un autre plan perpendiculaire à σ_z).

Type	C_{2v}	σ_z	σ_y	Infrarouge	Raman	Nombre
A_1	s	s	s	M_z	p	7
A_2	s	as	as	inac	dp	3
B_1	as	as	s	M_x	dp	2
B_2	as	s	as	M_y	dp	6

On aboutit bien, de cette manière, à 9 vibrations actives dans l'absorption et 9 dans la diffusion pour les fumarates, et 15 vibrations actives dans l'absorption et 18 dans la diffusion pour les maléates.

De ces 18 vibrations, nous en avons déjà examiné 4 dans le modèle réduit à quatre masses : n° 1 (ω_1), n° 2 (ω_2), n° 9 (ω_3), n° 16 (ω_4).

Pour ω_1 et ω_2 , il faut faire attention à ce que, dans les cas des fumarates, elles représentent respectivement des vibrations symétrique et antisymétrique par rapport à un centre de symétrie : ce sont donc 11 et 12. Mais, pour les maléates, elles correspondent à des vibrations symétriques par rapport à l'axe binaire contenu dans le plan de la molécule. 11 représente alors ω_1 et 12 ω_2 . Pour les fumarates, la vibration 11 doit donner une raie Raman polarisée et la vibration 12 est interdite dans la diffusion, alors que, pour les maléates, les deux vibrations sont permises dans la diffusion, mais 12 doit être polarisée et 11 dépolarisée.

Pour trouver les fréquences des autres vibrations, nous nous aiderons des interprétations précédemment indiquées par nous dans le cas de sels métalliques.

Vibrations internes du carboxyle. — On sait que les vibrations de valence, symétrique et antisymétrique se placent, en gros, entre 1350 et 1600 cm^{-1} , avec les oxalates, c'étaient les vibrations indiquées par ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 , qui deviennent, comme nous l'avons vu, les vibrations 3, 4, 5, 6.

Exactement comme nous venons de le voir avec les vibrations 11 et 12, il se produit, pour les maléates, une intervention relativement aux fumarates, en ce qui concerne la symétrie des vibrations 5 et 6 et les degrés de dépolarisation correspondants des raies Raman. Pour les fumarates, 5 représente une vibration symétrique par rapport à un centre et 6 une vibration antisymétrique; pour la première, la raie Raman est polarisée (6 est interdit dans la diffusion), pour les maléates, où les deux vibrations donnent des raies Raman, celle qui correspond à 6 est polarisée, alors que 5 fournit une raie dépolarisée, car la première est symétrique par rapport à l'axe binaire contenu dans le plan de la molécule et la deuxième antisymétrique.

La dispersion dont nous disposons ne nous a pas permis, comme dans d'autres cas, de séparer les 4 vibrations prévues, quand elles sont toutes actives dans l'absorption. Voici la comparaison que l'on peut faire avec le spectre Raman :

Type	3	4	5	6	
Maléate de sodium :					
Infrarouge.....		1.434 (F)	1.554 (F)		cm^{-1}
Raman.....	1.404 (F)	1.434 (f)		1.570 (f)	
Fumarate de sodium :					
Infrarouge.....	inac	1.436 (F)	1.579 (F)	inac	
Raman.....	1.403 (F)	inac	inac	1.573 (f)	

Pour le fumarate, on aboutit bien à l'alternance prévue, Pour le maléate, il faut se souvenir que les vibrations antisymétriques sont généralement dotées de raies Raman faibles. La vibration symétrique du type 6 étant déjà faible, celle du type 5 devient indiscernable.

Avec les autres maléates neutres, nous avons trouvé deux maxima d'absorption

bien marqués, dont les positions varient entre 1332 et 1440 cm^{-1} d'une part, et entre 1523 et 1591 cm^{-1} d'autre part (pour le strontium et l'uranyle, nous n'avons trouvé qu'une bande). L'effet du cation semble incohérent. Relativement aux fumarates neutres, les deux suites correspondantes se placent entre 1350 et 1450 environ et entre 1450 et 1586 cm^{-1} environ. La première bande devient extrêmement faible avec l'augmentation du poids du cation, et les deux suites semblent, dans la même hypothèse, se déplacer vers de plus basses fréquences.

Avec les sels acides, il n'existe plus qu'un groupement COO ionisé, c'est-à-dire en tout dans cette région, une vibration symétrique et une antisymétrique. Pour les maléates, elles sont toutes deux actives dans l'absorption, et se traduisent par des bandes plus ou moins marquées, pour les fumarates, quoique la vibration symétrique ne soit pas interdite, la symétrie de la molécule est telle que, pratiquement, seule la vibration antisymétrique donne une bande infrarouge.

Poursuivant l'identification des vibrations propres du groupement carboxyle, nous trouvons les *vibrations de déformation planes* suivantes :

Type	8	7	
Maléate de sodium :			
Infrarouge.....	791 (m)	894 (f)	cm^{-1}
Raman.....	?	903 (F)	
Fumarate de sodium :			
Infrarouge.....	804 (m)	inac	
Raman.....	inac	905 (m)	

Pour le maléate de sodium, il manque une des raies Raman prévues, ce qui peut probablement provenir de la nature antisymétrique de la vibration. Pour le fumarate, l'alternance est conforme aux prévisions. Avec les autres maléates, les bandes infrarouges se tiennent entre 895 et 958 cm^{-1} , vibration (7), et entre 781 et 835 cm^{-1} , vibration (8). Pour les fumarates, on trouve non seulement la suite entre 786 et 815 cm^{-1} correspondant à la vibration (8), mais aussi, pour certains fumarates, une bande attribuable à la vibration (7) qui devrait être inactive.

Ce résultat pourrait indiquer par exemple, que la molécule n'est pas plane, comme nous l'avions supposé, de sorte que le centre de symétrie n'existerait pas dans les fumarates.

Nous trouvons ensuite les *vibrations gauches* du groupement carboxyle (17 et 18). Elles sont actives toutes les deux dans l'absorption avec les maléates, et nous proposons de voir la manifestation de l'une d'elles dans les bandes vers 680 cm^{-1} , par analogie avec les identifications que nous avons faites antérieurement, en particulier avec les oxalates. Pour les fumarates, la question est plus délicate, car, dans la même région tombe aussi la vibration 2, dont elle n'est pas toujours séparée distinctement. Il s'agit probablement de la vibration 18, qui est active dans l'absorption pour les deux catégories de sels. L'autre vibration gauche 17, relative au groupement COO, impliquant en même temps une sorte de cassure de la chaîne possède, probablement pour cette raison, une fréquence beaucoup plus basse (voir oxalates).

Vibrations de groupe. — Il s'agit de vibrations auxquelles participe la molécule tout entière. Elles sont, pour les fumarates et les maléates, comme pour tous les autres modèles moléculaires, beaucoup plus difficiles à identifier que les précédentes, puisque nous n'avons généralement pas de points de repère satisfaisants. En effet, ceux-ci pourraient provenir de la comparaison de modèles moléculaires analogues, par exemple, avec les dérivés halogénés de l'éthylène, mais, dès que les groupements COO ne sont plus considérés comme ponctuels, il s'introduit de nouvelles vibrations, dont nous ne connaissons pas l'équivalent. Un peu plus exacte serait la juxtaposition de nos résultats avec les conclusions que nous avons donnée relativement aux oxalates métalliques; mais, ici encore comme l'indique notre précédente analyse, n'arrivons-nous pas à toutes les vibrations des maléates et fumarates, car l'allongement de la chaîne carbonée fait naître de nouvelles formes de vibration.

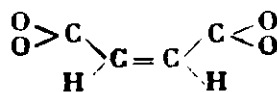
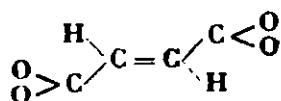
On peut dire, d'une manière certaine, que les modes de vibration 10 à 17 possèdent des fréquences basses, au-dessous de 600 cm^{-1} . Nous avons déjà rencontré les modes de vibration 11, 12 et 16 qui se rattachent directement à ceux du modèle à quatre masses. Le fumarate de sodium, en dehors de la raie 235 cm^{-1} (11 ou ω_1) donne une raie Raman à 307 cm^{-1} , et quelques fumarates une bande d'absorption douteuse vers 580 cm^{-1} (12 ou ω_2). C'est évidemment insuffisant pour identifier avec certitude les vibrations 10, 13, 14, 15, 16, 17 (les numéros pairs actifs dans l'absorption, les numéros impairs dans la diffusion. Avec les maléates, pour le sel de sodium, le spectre Raman indique des raies vers 256, 339, 482 (11 ou ω_1), 535 cm^{-1} , et une suite infrarouge douteuse vers 590 cm^{-1} . Comme nous l'avons dit, les modes 10 à

17 de vibration sont actifs dans la diffusion, mais parmi eux 10, 15 et 17 ne doivent pas donner de bandes Infrarouges. Pour les vibrations de groupe 11, 12, 13 et 14, il faut faire attention que la symétrie change quand on passe des fumarates aux maléates. Ainsi que nous l'avons déjà montré pour les vibrations 11 et 12, dans le cas des maléates, 14, étant symétrique par rapport à l'axe binaire contenu dans le plan de la molécule doit donner une raie Raman polarisée alors que 13, antisymétrique par rapport à cet axe permet de prévoir une raie Raman dépolarisée. Pour les fumarates, au contraire, 13 seule donne une raie Raman polarisée, 14 étant interdit dans la diffusion. Jusqu'ici les dépolarisations des raies Raman n'ont pas été mesurées pour ces sels, mais ces remarques peuvent présenter un intérêt le jour où l'on sera en possession de ces renseignements.

Quoiqu'il en soit, ici encore, une analyse plus poussée nous paraît illusoire. Notons cependant, que, pour les oxalates, une vibration analogue à 17 ou à 15 avait été attribuée à des fréquences de 280 à 320 cm^{-1} , et une autre, du genre 13 ou 14 (suivant qu'il s'agit de maléates ou de fumarates) à des fréquences de 525 à 575 cm^{-1} . Il est vraisemblable, qu'étant donné le mouvement des particules vibrantes, l'introduction de la double liaison dans les maléates et fumarates ne doit pas changer beaucoup l'ordre de grandeur de la fréquence.

Récapitulant ce qui précède, nous pouvons dire que, sur les 18 vibrations du modèle moléculaire à huit masses, nous en avons identifié une dizaine environ avec des fréquences observées. Pour aller plus loin, il faudrait que les mesures infrarouges puissent être poussées vers de plus basses fréquences, et que les spectres Raman fussent plus complets.

3° *Modèles moléculaires tenant compte de la présence des atomes d'hydrogène.* — Le modèle complet prend l'aspect suivant :



Il correspond, par suite, à 10 masses vibrantes, pour lesquelles on prévoit 24 vibrations distinctes. Il est intéressant de comparer la classification des vibrations avec celle que nous avons donnée pour des modèles réduits : nous obtenons immédiatement la signification des vibrations introduites par la présence des atomes d'hydrogène. Avec les mêmes notations que ci-dessus, et en supposant toujours la molécule plane ; voici les dénombrements auxquels on parvient :

<i>Trans</i> (C _{2h})	Type	C ₂ :	σ_z	i	Raman	Infra- rouge	Nombre
A _g	s	s	s	s	p	ia	9
A _u	s	as	s	s	v	Mz	4
B _g	as	as	s	s	dp	ia	3
B _u	as	s	as	as	v	M ₁	8

En passant du modèle à 8 masses au modèle à 10 masses, c'est-à-dire en tenant compte de la présence des atomes d'hydrogène :

Les vibrations du type A_g augmentent de 7 à 9 (une vibration de valence et une vibration de déformation symétriques dans lesquelles l'hydrogène joue un rôle prépondérant).

Les vibrations du type B_u augmentent de 6 à 8 (deux vibrations antisymétriques relativement aux précédents).

Les vibrations du type A_u augmentent de 3 à 4 (une vibration gauche).

Les vibrations du type B_g augmentent de 2 à 3 (une vibration gauche).

Il y a donc, trois nouvelles bandes d'absorption et trois nouvelles raies Raman prévues :

<i>Cis</i> (C _{2v})	Type	C ₂ :	σ_x	σ_y	Raman	Infra- rouge	Nombre
A ₁	s	s	s	s	p	Mz	9
A ₂	s	as	as	as	dp	ia	4
B ₁	as	s	as	as	dp	Mx	3
B ₂	as	s	as	as	dp	My	8

En passant du modèle à 8 masses au modèle à 10 masses, c'est-à-dire en tenant compte de la présence des atomes d'hydrogène;

Les vibrations du type :

A_1 augmentent de 7 à 9 (même explication que plus haut pour A_g).

B_1 augmentent de 6 à 8 (même explication que plus haut pour B_g).

A_2 augmentent de 2 à 4 (même explication que plus haut pour A_g).

B_2 augmentent de 2 à 3 (même explication que plus haut pour B_g).

Il y a donc à prévoir 6 raies Raman et 5 bandes infrarouges supplémentaires. Cette analyse conduit ainsi à trouver que, dans les deux cas, et avec la symétrie admise, une seule des vibrations gauches γ (CH) est active dans l'absorption.

Malheureusement, un modèle à 10 masses vibrantes, ayant 24 modes de vibration propres est d'un maniement vraiment malaisé. D'autre part, nous avons déjà examiné 18 de ces vibrations. Aussi, pour avoir une vue plus précise des modes de vibration introduits par la présence de l'hydrogène, nous adresserons-nous à un modèle réduit à six masses (du type oxalates), dans lequel nous considérerons les groupements carboxyles comme ponctuels. Ce modèle possède, ainsi que nous l'avons dit plus haut, 12 modes de vibrations propres (fig. 6).

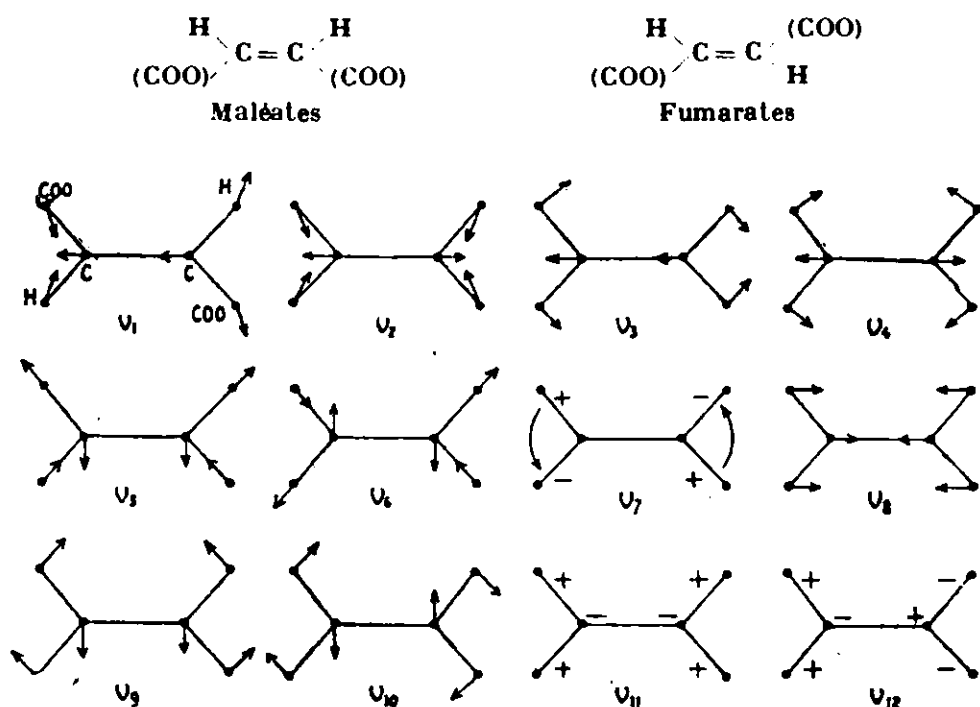


FIG. 6. — Modes de vibration d'un modèle moléculaire à six masses.

Cette approximation est, nous semble-t-il, justifiée, non seulement par l'usage qu'en ont fait plusieurs auteurs avant nous, pour des molécules d'un type comparable, mais surtout aussi par le fait que les fréquences provenant de la présence des atomes d'hydrogène possèdent des fréquences nettement séparées de celles, qui sont attribuables aux autres atomes contenus dans la molécule. Si la démonstration était nécessaire, on pourrait citer les déterminations faites sur le spectre Raman des dichloro et dibromoéthylènes lourds : elles indiquent que les fréquences CH des composés « légers » sont, comme on pouvait s'y attendre, considérablement modifiées par le passage aux vibrations, C-D, mais que les positions des autres raies ne présentent que des variations faibles ou tout à fait insensibles. Quoique des mesures directes n'aient pas été faites, à notre connaissance, sur les maléates et fumarates « lourds », il semble, par analogie avec ce qui précède, que l'on puisse aussi, en première approximation, séparer les vibrations CH ou C-D du reste de la molécule.

Il faut seulement faire attention à ce que nous avons déjà identifié précédemment les six vibrations suivantes du modèle à six masses : v_1 , v_2 , v_7 , v_8 , v_9 , v_{10} . Il reste donc six nouveaux modes de vibrations, caractérisant plus particulièrement la présence des deux atomes d'hydrogène dans la molécule : deux de valence v_3 , v_4 , deux de déformation planes v_5 , v_6 et deux de déformation gauche v_{11} et v_{12} . On aurait pu obtenir directement ce résultat, d'après l'addition à l'un des modèles moléculaires précédemment examinés, des deux atomes d'hydrogène, mais l'analyse

précédente permet de préciser les modes de vibration qu'ils exécutent vis-à-vis du reste de la molécule.

Pour la forme *trans* (fumarates), il y a alternance entre les vibrations permises dans la diffusion et dans l'absorption: ν_8 , ν_4 et ν_{11} pour la première, ν_8 , ν_4 et ν_{11} pour la deuxième. Dans le cas de la forme *cis* (maléates), les dix vibrations sont actives dans la diffusion, et dans l'absorption, sauf ν_{11} , qui reste interdite dans l'absorption. Les vibrations ν_8 et ν_4 représentent des mouvements de valence C-H se placent vers 3000 cm^{-1} , les vibrations ν_8 et ν_4 correspondent à des vibrations de déformation planes $\delta(\text{XCH})\text{X}$ représentant un halogène, et sont ainsi à chercher du côté de 1150 à 1350 cm^{-1} , suivant le substituant Cl, Br et I. En raison de l'équivalence spectroscopique du groupement COO ionisé avec un substituant simple compris entre Cl et Br, pour les fumarates et maléates il s'agit encore de la même région.

	ν_{11}	ν_{11}	ν_4
Dichloroéthylène <i>cis</i>	892 (IR)		1181 (IR et Ra)
Maléates IR	966-996	1051-1090	1138-1200
Sel de Na Ra	980	1044	1193
Dibromoéthylène <i>cis</i>	896		1145
	ν_8	ν_8	ν_8
Dichloroéthylène <i>cis</i>	1278 (IR)	3077 (Ra)	3087 (IR) cm^{-1}
Maléates IR	1277-1313	—	—
Sel de Na Ra	1306	3038	?
Dibromoéthylène <i>cis</i>	1229	?	?
	ν_{11}	ν_{11}	ν_4
Dichloroéthylène <i>trans</i>	892 (IR)	—	1161 (IR)
Fumarates IR	949-995	inac	1128-1206
Sel de Na Ra	inac	981	inac
Dibromoéthylène <i>trans</i>	896 (IR)		1245 (IR)
	ν_4	ν_4	ν_8
Dichloroéthylène <i>trans</i>	1270 (Ra)	3070 (Ra)	3090 (IR)
Fumarates IR	inac		
Sel de Na Ra	1279	3053	inac
Dibromoéthylène <i>trans</i>	1246 (Ra)	8084 (Ra)	—

Pour les fréquences ν_8 et ν_4 , l'attribution se fait sans ambiguïté, dans le cas où elles sont toutes deux permises dans les deux phénomènes (maléates), la vibration ν_8 devant donner une raie polarisée et la vibration ν_4 une raie dépolarisée. La première doit être beaucoup plus intense dans la diffusion, et la seconde inversement apparaître principalement dans l'absorption. Pour les fumarates, c'est l'inverse; ν_8 étant permis seulement dans la diffusion et ν_4 seulement dans l'absorption. De même, pour les vibrations de déformation ν_8 et ν_4 , où la première doit donner des raies Raman polarisées et l'autre des raies Raman dépolarisées. Avec le dichloroéthylène *cis*, la raie Raman 1179 est polarisée, c'est donc ν_4 ; pour le *trans*, ν_4 est seul actif, donc il faut l'attribuer à 1270 cm^{-1} .

Beaucoup plus délicate apparaît la question des fréquences de déformation gauches. En effet, d'après ce que nous avons dit, il ne devrait y avoir dans le cas des maléates et des fumarates, qu'une seule bande d'absorption infrarouge, alors que nous en trouvons bien une avec les derniers, mais deux avec les premiers. Pour expliquer cette divergence, nous penserions que la molécule des maléates n'est pas plane, mais que les atomes d'hydrogène se trouvent en dehors du plan formé par les deux atomes de carbone et les groupements carboxyle et tous les deux du même côté par rapport à ce plan. Dans cette hypothèse, la symétrie de la molécule n'est plus C_{2v} mais C_s ; la vibration ν_{11} redevient active dans l'absorption sans que rien ne soit changé au sujet des règles de sélection des autres modes de vibration que nous venons de passer en revue. Cette représentation est d'ailleurs conforme à la représentation ordinaire de la stéréochimie, mais notre discussion permet de préciser la manière dont se trouvent placés les deux tétraèdres symboliques, possédant en commun un arête. Une autre difficulté réside dans ce fait que, pour les fumarates, la fréquence Raman du sel de sodium tombe nettement dans le domaine de la bande infrarouge. A notre sens, ce résultat s'interprète de deux manières; soit que deux vibrations distinctes ν_{11} et ν_{11} possèdent des fréquences voisines, soit que, comme pour les maléates, les atomes d'hydrogène des fumarates ne sont pas dans le plan qui contient le reste de la molécule.

Il est difficile de choisir actuellement entre les deux hypothèses, qui ne sont

entièrement satisfaisantes ni l'une ni l'autre. Pour la première, il faudrait supposer un changement de fréquence d'environ 100 cm^{-1} dans les vibrations *raunches*, en passant des maléates aux fumarates. La deuxième hypothèse se conformerait à la représentation stéréochimique usuelle, en prenant des atomes d'hydrogène de part et d'autre du plan C-COO. Mais alors, la symétrie ne serait plus C_{2v} mais S_6 (ou C_6), dans laquelle, il ne reste que le centre comme élément de symétrie. Toutes les vibrations symétriques par rapport à ce centre sont inactives dans l'absorption; seules apparaissent, dans l'absorption, les vibrations antisymétriques, mais toutes les vibrations donnent des raies Raman. En particulier ν_1 , ν_2 , ν_{11} , deviendraient actives dans la diffusion.

L'existence simultanée d'une bande infrarouge et d'une raie Raman pour la vibration ν_{11} , serait permise mais nous devrions trouver également une raie Raman pour la vibration de ν_1 . Celle-ci manque dans la diffusion ainsi que l'autre vibration gauche ν_{11} . Or, dans la région de $1070\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$, ou, par analogie avec les résultats précédents des maléates, on pourrait s'attendre à trouver ν_{11} , aucun fumarate (sauf un ou deux) ne possède de bande d'absorption, et, dans le spectre Raman du fumarate de sodium, la raie correspondante manque. Il faudrait admettre que ces bandes ou raies sont trop faibles pour avoir été observées.

Pour nous résumer, ayant successivement considéré plusieurs modèles moléculaires et ayant, de celle manière, pu comparer les fréquences observées dans l'absorption (et dans la diffusion) pour les maléates et les fumarates avec celles d'autres composés de structure analogue, nous sommes arrivés à identifier environ les trois quarts de ces fréquences avec des modes de vibration déterminés. Nous avons pu préciser les groupements responsables des fréquences observées, et, dans le cas où l'identification des nombres mesurés avec des modes de vibration définis n'a pu être acquise avec une certitude suffisante, indiquer au moins l'ordre de grandeur des fréquences que l'on pouvait attendre.

Comparaison des fréquences des maléates et fumarates avec celles des succinates. — Nous allons chercher, en somme, l'influence de la liaison éthylénique, contenue dans les maléates et les fumarates, et ensuite voir jusqu'à quel point on peut considérer que les succinates représentent un modèle de deux formes moléculaires qui n'ont pas encore pu être isolées.

Les vibrations de valence du carboxyle n'éprouvent pas de changements notables et restent toujours dans la région $1350\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$, avec un écartement variable entre elles, qui dépend du métal, sans qu'il soit possible d'établir une règle à ce sujet.

La vibration de déformation symétrique du carboxyle (n° 7) se place vers $830\text{--}870$ pour les succinates, et vers $900\text{--}920\text{ cm}^{-1}$ pour les maléates et les fumarates. Cette élévation de fréquence (qui provient probablement de l'existence de la liaison $C=C$), se retrouve, quoique à un degré moindre, pour la vibration du type 8 (de déformation du carboxyle avec une différence de phase entre les deux groupements COO) vers $780\text{--}804$ pour les succinates et vers $790\text{--}810$ (fumarates) $790\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ (maléates).

Au lieu d'être une vibration de deux carbones simplement liés (C-C) dans les succinates, la vibration 9, représente celle de deux carbones « doublement liés ». Il en résulte une élévation considérable de fréquence en passant des succinates aux maléates et aux fumarates. De 900 à 990 cm^{-1} environ (pour l'ensemble des deux formes que nous envisagerons dans quelques lignes), elle passe vers 1650 cm^{-1} pour les sels éthyléniques. La même modification se présente chaque fois que l'on passe d'un composé saturé à un composé non saturé.

Pour les vibrations de valence représentant une interaction entre les groupements carboxyle, pris comme une masse unique, et le reste de la molécule, voici les identifications que nous avons proposée (2), dans le cas des succinates, et leur correspondance pour les maléates et fumarates :

	ω_1 (n° 1)	ω_2 (n° 2)	ω'_2 (n° 2)	ω'_1 (n° 1)	
Succinates infrarouge.....	580	627-653	670-685	inac	cm^{-1}
Maléates infrarouge.....	625	900	—	—	
Fumarates infrarouge.....	—	—	680	inac	

Dans l'ensemble, on observe donc une augmentation de fréquence, en passant des sels saturés aux sels non saturés; mais elle est très variable suivant les vibrations considérées.

Au cours de notre précédent travail, nous avons indiqué que les succinates se trouvaient probablement composés d'un mélange de deux formes moléculaires.

l'une « en chaise » et l'autre « en cuvette ». Nous avons néanmoins fait quelques réserves sur cette interprétation, l'une des formes pouvant être en faible proportion et, par suite, ne se manifester que par des bandes peu intenses. Il nous semble que nos présentes recherches sur les fumarates et maléates — où il n'est plus contestable que nous ayons affaire à deux formes moléculaires différentes, *cis* et *trans*, bien connues et parfaitement isolées — confirme l'hypothèse précédente de la coexistence de ces deux formes dans les succinates. Pour ceux-ci, pas plus que pour les autres dérivés saturés (dérivés dihalogénés de l'éthane par exemple), elles n'ont été encore séparées. Mais les spectres Raman et infrarouges ne laissent actuellement plus beaucoup de doute sur la réalité de leur existence.

Nous prions M. Cabannes, directeur du Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne, d'agréer nos sincères remerciements pour l'intérêt avec lequel il a suivi nos travaux, et les moyens d'expérimentation qu'il a mis à notre disposition.

(1) Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. France* (sous presse). — (2) Cl. DUVAL, J. LECOMTE et M^{lle} F. DOUVILLÉ, *Ann. de Phys.*, 1942, 17, 5-72. — (3) B. TRUMPY, *Z. Phys.*, 1930, 84, 777-781. — (4) J. T. EDSALL, *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 508-516. — (5) Cl. DUVAL, J. LECOMTE et M^{lle} F. DOUVILLÉ, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, 218, 697-701, 953-956; *Bull. Soc. Chim. France*, 1942, 9, 548-570; Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *C. B. Acad. Sc.*, 1942, 215, 131-133. — (6) P. PRINGSHEIM et B. ROSEN, *Z. Phys.*, 1928, 50, 741; J. B. BONINO et L. BRULL, *Z. Phys.*, 1929, 58, 194; *Accad. Lincei*, 1931, 18, 275; A. DADIEU et K. W. F. KOHLRAUSCH, *Wien. Ber. II a.*, 1929, 188, 635; *Monatshefte f. Chem.*, 1929, 55, 58; M. PESTEMER, *Wien. Ber. II a.*, 1930, 189, 669; F. LECHNER, *Wien. Ber. II a.*, 1932, 141, 633; H. CONRAD-BILLROTH A. PONGRATZ et K. W. F. KOHLRAUSCH, *Z. phys. Chem. B.*, 1932, 17, 233; A. DADIEU K. W. F. KOHLRAUSCH et A. PONGRATZ, *Wien. Ber. II a.*, 1932, 140, 647; *Monatshefte f. Chem.*, 1932, 80, 221; B. TRUMPY, *Z. Phys.*, 1933, 88, 226; 1934, 90, 133; O. PAULSEN, *Wien. Anz.*, 1934, n° 16; *Z. phys. Chem. B.*, 1934, 28, 123; T. Y. WU, *Phys. Rev.*, 1934, 48, 465; W. HANLE et F. HEIDENREICH, *Phys. Zts.*, 1935, 85, 1008; *Z. Phys.*, 1935, 97, 277; B. TRUMPY, *Nature (London)*, 1935, 185, 764; *Z. Phys.*, 1935, 98, 672; F. TRENKLER, *Phys. Zts.*, 1935, 88, 162 et 423; J. CABANNES, *Livre Jubilaire de M. Brillouin*, Paris, 1935, 288; J. LECOMTE et G. EMSCHWILLER, *J. de phys.*, 1937, 8, 190; T. Y. WU, *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 392; C. MANNEBACK et A. VERLEYSSEN, *Nature (London)*, 1936, 188, 367; *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 1936, 58, 349; C. LEMAITRE, C. MANNEBACK et Y. L. TCHANG, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 1937, 57, 120; J. CABANNES, *J. de Chim. Phys.*, 1938, 85, 1; A. VERLEYSSEN et C. MANNEBACK, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 1937, 57, 33; A. VERLEYSSEN, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 1939, 59, 267; E. BERNARD et C. MANNEBACK, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, 1939, 59, 113.

Fréquences des maxima d'absorption (en cm⁻¹)

Maléates.

Gl. — 609 (ff) 642 (F) 783 (f) 855 (m) 938 (m) 1020 (aF) 1148 (f) 1206 (F) 1329 (m) 1533 (TF)	
Am (acide) — 861 (F) 914 (f) 970 (aF) 1025 (f) 1145 (f) 1420 (TF)	
Na. — 643 (F) 679 (m) 727 (f) 791 (f) 839 (F) 894 (f) 956 (m) 1057 (f) 1135 (m) 1295 (m) 1434 (TF) 1554 (TF)	
Na (acide). — 700 (ff) 789 (f) 870 (F) 951 (f) 1092 (F) 1206 (f) 1483 (f) 1644 (TF)	
Mg. — 590 (ff) 637 (ff) 670 (ff) 742 (ff) 834 (m) 1164 (f) 1310 (aF) 1487 (F) 1547 (TF)	
Mg (acide). — 671 (ff) 865 (F) 914 (f) 994 (F) 1390 (f) 1514 (TF)	
Ca. — 684 (f) 818 (f) 854 (F) 901 (f) 964 (aF) 1082 (m) 1382 (f) 1453 (TF)	
Cr. — 781 (f) 860 (F) 917 (m) 978 (m) 1072 (f) 1200 (F) 1438 (TF) 1572 (TF)	
Mn. — 682 (f) 799 (f) 858 (F) 994 (m) 1382 (f) 1474 (TF)	
Ni. — 588 (ff) 762 (m) 862 (F) 974 (aF) 1090 (F) 1394 (F) 1514 (TF)	
Co. — 645 (F) 663 (f) 863 (F) 980 (m) 1052 (m) 1088 (m) 1367 (f) 1481 (TF)	
Cu. — 674 (F) 835 (F) 921 (aF) 972 (m) 1189 (F) 1277 (F) 1487 (TF) 1586 (TF)	
Zn. — 681 (ff) 830 (aF) 863 (F) 922 (m) 983 (m) 1215 (aF) 1371 (f) 1428 (TF) 1503 (TF) 1602 (TF)	
Ag. — 618 (F) 664 (F) 677 (aF) 831 (F) 882 (f) 960 (f) 1145 (f) 1295 (m) 1426 (F) 1510 (TF)	
Sr. — 621 (F) 663 (F) 831 (F) 849 (F) 900 (m) 972 (m) 1146 (f) 1341 (f) 1492 (TF)	
Cd. — 938 (m) 966 (f) 1365 (m) 1498 (TF)	
Ba. — 612 (F) 664 (f) 895 (F) 1136 (m) 1288 (m) 1481 (TF)	
Ce. — 681 (ff) 852 (F) 996 (F) 1031 (aF) 1138 (f) 1331 (f) 1472 (TF)	
Pb. — 606 (F) 630 (aF) 660 (F) 839 (F) 910 (f) 975 (f) 1187 (m) 1329 (f) 1488 (TF)	

Fumarates.

Gl. — 641 (m) 663 (m) 706 (m) 780 (ff) 960 (f) 1197 (m) 1394 (TF) 1528 (f)	
Am (acide). — 647 (m) 676 (F) 795 (F) 957 (F) 1161 (m) 1348 (TF)	

Na. —	574 (m)	674 (F)	804 (F)	945 (f)	989 (F)	1161 (m)	1436 (TF)	1579 (TF)
Mg. —	664 (f)	804 (m)	967 (F)	1161 (F)	1360 (TF)	1587 (F)		
Ca. —	680 (F)	792 (m)	968 (aF)	1177 (f)	1428 (TF)	1531 (f)		
Cr. —	682 (F)	818 (F)	949 (f)	1206 (f)	1412 (TF)	1528 (F)		
Mn. —	588 (m)	662 (f)	798 (F)	972 (F)	1152 (f)	1358 (TF)	1576 (F)	
Ni. —	672 (F)	793 (aF)	889 (aF)	972 (m)	1170 (m)	1400 (TF)	1535 (TF)	
Co. —	578 (f?)	647 (F)	673 (f)	808 (m)	889 (m)	975 (m)	1095 (f)	1175 (F)
	1398 (TF)	1586 (fF)						
Cu. —	679 (F)	665 (aF)	704 (aF)	786 (aF)	854 (aF)	1430 (TF)	1535 (TF)	
Zn. —	598 (f?)	682 (F)	786 (f)	963 (F)	1085 (m)	1145 (m)	1383 (TF)	1538 (TF)
Sr. —	678 (F)	813 (f)	880 (m)	977 (F)	1172 (m)	1470 (TF)		
Ag. —	591 (f)	675 (F)	771 (m)	800 (f)	948 (f)	984 (f)	1128 (f)	1412 (TF)
	1591 (TF)							
Cd. —	675 (F)	796 (m)	966 (m)	1390 (TF)	1569 (TF)			
Ba. —	580 (f?)	644 (aF)	677 (aF)	795 (f)	845 (f)	995 (m)	1149 (m)	1394 (f)
	1576 (f)							
Ce. —	685 (f)	965 (m)	1416 (TF)	1523 (TF)				
Pb. —	666 (F)	797 (F)	869 (F)	958 (F)	1187 (m)	1382 (TF)	1418 (f)	
UO ₂ . —	692 (F)	792 (m)	846 (f)	924 (TF)	966 (f)	1165 (m)	1440 (TF)	

Laboratoire des Recherches physiques
de la Sorbonne.

ERRATA

Mémoire n° 13, M. M. GUICHARD. Emploi de la pesée continue pour l'étude des relations de l'eau avec certains corps décomposables par la chaleur, t. 11, p. 63-67.

p. 64, lignes 3 et 4 en remontant :

au lieu de « poussé par l'adsorption », lire « faussé » ;

p. 66, ligne 34 :

au lieu de : « Le diagramme par des temps », lire « Le diagramme poids-temps » ;

p. 66, ligne 36 :

au lieu de : « sur le départ », lire : « par le départ ».

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 FÉVRIER 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Sont nommés Membres de la Société :

M^{lle} MAHN, M. LACHAMPT.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Louis PERROT, Pharmacien des hôpitaux, 7, place Jean-Macé, Lyon (Rhône), présenté par MM. MOREL et CHAMBON.

M. Augusto PEREZ-VITORIA, Docteur ès sciences chimiques, ancien Doyen de la Faculté des sciences de Murcia (Espagne), villa Les Roses, Le Coude, Mezin (Lot-et-Garonne), présenté par MM. J. GÉRARD et R. DELABY.

M. François KRAUSS, Ingénieur chimiste I. C. S., 124, rue d'Alambert, Grenoble (Isère), présenté par MM. KIRMAN et LAURENT.

M. E. WEISANG, Ingénieur à la Société Péchiney, Alais, Froges et Camargue, 2, rue d'Arras, Paris, 5^e, présenté par MM. LICHTENBERGER et DENIVELLE.

Le pli cacheté n° 890 a été déposé le 21 février par M. LICHTENBERGER.

L'hexaméthylène tétramine pour le dosage gravimétrique et le dosage volumétrique de la silice;

par Clément DUVAL.

La silice fournit un grand nombre de silicomolybdates insolubles de formule générale :



dans laquelle B peut représenter l'hexaméthylène tétramine, l'antipyrine, des complexes cobaltiques et dont les poids moléculaires sont considérables vis-à-vis du sien.

Le premier de ces corps a conduit l'auteur à l'édification de 6 procédés microchimiques rapides pour le dosage de la silice : 3 méthodes gravimétriques et 3 méthodes volumétriques.

L'application a été faite à des verres, des minerais silicatés, des alliages d'aluminium et des cendres végétales.

Sur les γ -glycols acétyléniques (II). Hydratation du butine diol;

par Noël LOZAC'H.

L'hydratation du butine diol et de son diacétate est étudiée dans diverses conditions. En plus de la réaction normale d'hydratation, nous avons de nouveau rencontré la formation d'acétate d'acylène éthylénique que nous avons déjà signalée dans un précédent mémoire.

Nous avons obtenu plusieurs produits peu ou point décrits jusqu'ici.

Etude dans le domaine des noyaux polycycliques azotés fortement condensés;

par MM. BUU-HOI et P. CAGNIANT.

Les auteurs décrivent la synthèse de nouveaux composés hétérocycliques azotés la molécule présente un grand degré de condensation.

Étude polarimétrique de l'alcoolyse sur le formiate de menthyle :

par MM. G. VAVON et J. DUCASSE.

La réaction peut être suivie par la diminution de la rotation le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20}$ pour la molécule d'ester et pour celle de menthol étant de $-163^{\circ},40$ et $-80^{\circ},40$. On a fait les mesures à 16° sur une solution de formiate N/4 dans l'alcool étudié contenant ClH (0,06 N) qui joue le rôle du catalyseur.

La vitesse est sensiblement proportionnelle à la quantité de catalyseur, des traces d'eau la diminuent beaucoup.

Les temps des 1/2 réactions sont en effet, pour l'alcool éthylique, en fonction de son degré :

100° : 23 min.; $99^{\circ},9$: 41 min.; $99^{\circ},8$: 60 min.; $99^{\circ},5$: 88 min.; 99° : 185 min.

On peut ainsi déceler facilement une différence de $\frac{1}{5.000}$ d'eau entre deux échantillons d'alcool de titre supérieur à 99° .

Avec différents alcools distillés sur Ca on trouve comme temps de 1/2 réaction : alcools primaires : méthylique 6 m; éthylique 21 m; propylique 24 m; butylique 25 m; isobutylique 27 m; octylique 27 m. — Secondaires : isopropylique 345 m; butylique 525 m. — Tertiaire : 2.520 m.

Les primaires à part le 1^{er} terme sont peu différents entre eux, ils agissent beaucoup plus vite que les secondaires et ceux-ci que le tertiaire.

Il y a ainsi parallélisme entre l'alcoolyse faite par ces alcools et la saponification de leurs esters; nous nous proposons de voir sur des exemples appropriés si l'empêchement stérique joue le même rôle dans les deux phénomènes.

SÉANCE DU VENDREDI 10 MARS 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. PERROT, PEREZ-VITORIA, KRAUSS, WEISANG.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. LOUIS GIRARDET, pharmacien, assistant à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon, 15, rue des Peupliers, Lyon, présenté par MM. MOREL et CHAMRON.

M. TRINH NGUYEN QUANG, Docteur ès-sciences physiques, 12, rue de la Sorbonne, Paris (5^e), présenté par MM. PASCAL et WYART.

M. PAUL LACOMBE, Docteur ès-sciences, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, présenté par MM. CHAUDRON et BENARD.

M. ANTONIN ROYER, licencié ès sciences, avenue Maréchal-Pétain, à Charbonnières-les-Bains (Rhône), présenté par MM. FROMAGEOT et PARIS.

SOCIÉTÉ UTILISATION DES MINÉRAIS COMPLEXES, 288, boulevard de Beaurepaire, Roubaix (Nord), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

Le pli cacheté n° 891 a été déposé le 29 février par la Société d'Utilisation des Minerais Complexes et le pli cacheté n° 892 a été déposé le 9 mars par M. FLEURY.

M. VÈNE fait un exposé d'actualité très documenté sur l'anhydride sélénieux. Agent oxydant en chimie organique. Cette conférence qui fut vivement applaudie paraîtra au Bulletin dès que les circonstances le permettront.

Sur le magnésien du chlorhydrate de pinène;

par G. VAVON et Ch. RIVIÈRE.

Le magnésien obtenu à partir du chlorhydrate de pinène est un mélange à parties égales des isomères bornylique et isobornylique. Par chauffage il s'isomérisé en forme bornylique pure.

Nous avons étudié l'action de : CO_2 , bromure d'allyle, oxygène, formiate, chloroformiate, carbonate d'éthyle, chlorhydrate de pinène, bromo-éthyl-malonate d'éthyle. La forme isobornylique, présentant un empêchement stérique beaucoup plus important que la forme bornylique, les propriétés de ces deux magnésiens sont différentes.

Le magnésien bornylique donne des réactions normales et la structure bornylique est conservée sauf avec l'oxygène qui conduit à un mélange à parties égales de bornéol et d'isobornéol. Le magnésien isobornylique ne donne la condensation attendue qu'avec CO_2 et le bromure d'allyle; dans les autres cas, il se transforme en bornylène et hydrogène le réactif.

L'action de CO_2 et du bromure d'allyle sur le mélange des deux formes est sélective, le magnésien bornylique agissant le premier.

L'emploi du magnésien isomérisé par la chaleur (forme bornylique) permet d'obtenir les produits normaux de condensation avec des rendements bien supérieurs à ceux que donne le magnésien primitif.

Sur l'hydrogénation sélective de l'huile de colza,
par le Chanoine L. PALFRAY.

L'huile de colza était autrefois, c'est-à-dire dans un passé qui n'excède pas une soixantaine d'années, l'huile de graissage par excellence. Elle a depuis cédé le pas à la primauté grandissante des « huiles minérales ».

Les circonstances actuelles la remettent à l'ordre du jour surtout depuis l'appel retentissant de la S. N. C. F.

Et ce n'est pas seulement comme lubrifiant que l'huile de colza nous intéresse. Le manque de matières grasses a incité à l'étudier au point de vue de l'alimentation.

Déjà on sait la désodoriser pour en faire une huile ménagère au moins convenable.

Mais surtout, par hydrogénation sélective, on peut la « durcir » et lui donner tous les degrés de consistance, depuis celle du saindoux jusqu'à celle des cires.

Le seuil de durcissement est assez élevé, plus élevé que celui de la plupart des autres huiles végétales, ce qui est en rapport avec la prédominance de l'acide érucique dans ses constituants (50 à 58 0/0 de ses acides gras totaux). L'indice d'iode, d'abord resté à peu près invariable, subit un abaissement remarquable dans l'intervalle 75°-90° en même temps que la consistance devient de plus en plus grande comme il convient aux industries de la margarinerie, de la parfumerie, des vernis, etc.

SÉANCE DU VENDREDI 24 MARS 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la précédente séance est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. GIRARDET, NGUYEN QUANG, ROYER, la Société d'UTILISATION DES MINÉRAIS COMPLEXES.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. BUREL, Chef de Service à la Société Specia, Usine de Saint-Fons (Rhône), présenté par MM. GRILLET et BO.

M. Maurice CARRIÈRE, Docteur es sciences physiques, Chef de travaux à la Faculté des Sciences de Marseille, place Victor-Hugo, Marseille (Bouches-du-Rhône), présenté par MM. MARGAILLAN et RAYMOND.

SOCIÉTÉ TECHNIQUE DE PROVENCE, 17, avenue Sainte-Victoire, à Aix-en-Provence (Bouches-du-Rhône), présentée par MM. DELABY et CHAMPETIER.

Le pli cacheté n° 893 a été déposé le 10 mars par M. A. GUERBET, le n° 894 le 24 mars par M. FOEX.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Nouveaux aperçus sur l'électrolyse, par P. JOLIBOIS, Professeur à l'École nationale supérieure des Mines (Hermann et C^{ie}, Paris, 1943).

Recherches sur le dosage de l'acide 8-hydroxy-butrique, par M. D. COUSIN (Thèse de doctorat de l'Université de Paris, 1944).

*Réactions entre magnésiens et halogénures organiques
en présence de chlorure ferrique,*

par MM. G. VAVON et P. MOTTEZ.

Comme il a été dit dans une précédente séance, le chlorure ferrique, même à l'état de traces, est un puissant catalyseur de la réaction. Les produits formés sont variables en fonction des radicaux H du magnésien et R' de l'halogénure.

R et R' sont aliphatiques. — Qu'ils soient primaires, secondaires ou tertiaires, il y a dismutation avec formation des carbures saturés RH, R'H et des éthyléniques correspondants.

R est aliphatique, R' aromatique. — Il y a échange fonctionnel avec dismutation des radicaux aliphatiques. Exemple :



C'est là une méthode de préparation des magnésiens aromatiques difficiles à obtenir directement, nous l'avons appliquée avec succès au 9-bromo anthracène.

R est aromatique, R' aliphatique. — Avec R' primaire ou secondaire on obtient R-R' (sauf pour R' = CH₃) avec un rendement de 50 à 60 0/0; on a ainsi préparé : éthyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl-benzènes, p-éthylanisol, α-isopropyl et α-n-butyl naphthalènes, 9-éthyl anthracène R' = CH₃; rend. en R-R' : bromobenzène 10 0/0, β-bromonaphthalène 22 0/0, α-bromonaphthalène 50 0/0, 9-bromo anthracène 70 0/0. Pour R' tertiaire on obtient R-R et dismutation de R'.

R et R' aromatiques. — La réaction est plus lente, le rendement en R-R' n'est bon que si R et R' sont identiques.

*Sur la préparation du néodyme et du gadolinium métalliques,
à partir de leurs alliages avec le magnésium,*
par Félix TROMBE et Françoise MAHN.

Les auteurs montrent que le déplacement des chlorures de terres rares fondus, par le magnésium, s'effectue suivant une réaction d'équilibre donnant lieu à la formation d'alliages magnésium-métaux rares. Le rendement de la réaction en métal rare formé présente un maximum en fonction de la température; ce rendement croît en fonction du numéro atomique du métal rare engagé sous forme de sel.

Les alliages magnésium-néodyme et magnésium-gadolinium peuvent être dissociés par voie thermique sous haut vide. L'élimination du magnésium donne comme résidu fixe du néodyme et du gadolinium purs, ou contenant de très faibles proportions de magnésium.

Sur quelques propriétés du fluorure de silicium,
par R. CAILLAT.

Nous avons repris quelques réactions du fluorure de silicium anciennement signalées et qui n'avaient pas été étudiées depuis.

Nous avons étudié ainsi l'action du fluorure de silicium sur les acides boriques.

Nous avons pu établir également que contrairement aux indications de Kuhlmann il ne se forme pas de combinaison entre le fluorure de silicium et l'acide nitrique, l'anhydride azotique, le peroxyde d'azote.

Quelques propriétés du bromure de bore. Bore à l'état colloïdal,
par Jean CUBILLERON.

Bref aperçu sur la préparation du bromure de bore et description de certaines propriétés de ce produit. En particulier l'étude cryoscopique du système brome-bromure de bore qui met en évidence la formation d'un eutectique à 80 0/0 de BBr₃ fondant à — 60°4 mais qui ne fait apparaître aucun composé défini apporte un argument en faveur de la trivalence du bore.

La réduction du bromure de bore par l'hydrogène sous l'action d'un arc électrique à haute fréquence fournit du bore cristallisé à l'état colloïdal, produit nouveau dont sont décrites quelques propriétés.

Manipulation d'un corps à l'abri de l'air,
par J. DE POSTIS.

On veut introduire dans une réaction une quantité connue d'un corps A difficilement manipulable à l'air (métal alcalin très altérable, gaz liquéfié, etc.), mais distillable dans le vide.

Le corps A est contenu dans une ampoule scellée munie d'une pointe longue et robuste. Sur la pointe on a fait un trait de lime circulaire. L'ampoule est introduite dans un appareil de verre comportant un tube muni intérieurement d'un ressort, boudin serré en métal inaltérable. Ce ressort doit s'appliquer exactement sur la paroi interne. La pointe de l'ampoule est introduite dans le tube en question et doit passer dans le ressort avec un jeu relativement faible. On ferme au chalumeau l'ouverture par laquelle l'ampoule a été introduite et on fait le vide. On chauffe le verre au chalumeau à la hauteur du ressort avec précaution mais suffisamment pour ramollir le verre. Le ressort l'empêche de s'aplatir mais permet de le couder suffisamment pour casser la pointe de l'ampoule très proprement au trait de lime qui doit se trouver à la hauteur du ressort. On redresse, s'il y a lieu, le tube. Le corps est ensuite distillé dans la partie de l'appareil où s'opère la réaction.

Il est bien évident qu'ayant pesé préalablement l'ampoule pleine du corps A puis la pesant à vide, par différence on a aussi exactement que possible la masse de corps A entrée en réaction. La forme des appareils utilisés et le détail des opérations dépend évidemment de la nature des corps réagissants.

N. B. — Le fait de mettre une hélice de fil métallique à l'intérieur d'un tube de verre permet de le couder même fortement et de le redresser plusieurs fois. Ceci peut avoir évidemment un grand nombre d'applications dans des manipulations diverses. Le casse-pointe n'en est qu'un exemple typique.

SEANCE DU VENDREDI 28 AVRIL 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE.

L'Assemblée générale approuve à l'unanimité le Rapport du Commissaire aux Comptes pour l'Exercice 1943.

Le Président procède à la remise des prix de la Société et félicite les heureux lauréats.

Prix Le Bel : MM. RIVIÈRE,
BADOCHÉ.

Prix Adrian : M. PAQUOT.

Prix Leblanc : M. PIGANIOL.

Prix Schultzenberger : M. JACQUEMAIN.

ASSEMBLÉE ORDINAIRE.

Sont nommés Membres :

MM. BUREL, CARIÈRE, la SOCIÉTÉ TECHNIQUE DE PROVENCE.

Est présenté pour être nommé Membre :

M. Jean BIERMANS, ingénieur-chimiste, directeur technique aux Usines Robert Houben, 5, rue Maelbeek, à Dilbeek-Bruxelles (Belgique); présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

Les plis cachetés suivants ont été déposés à la Société : le 13 avril, par M. BOUILLOT (n° 895); le 21 avril, par MM. CARPENI et AMATE (n° 896).

La Société a reçu les thèses suivantes :

M. René FAIVRE, *Contribution à l'étude des oxydes actifs et du problème des sous-oxydes métalliques*. Thèse de doctorat ès sciences physiques, Paris, 1943.

M. B. AMPHOUX, *Essais sur l'adsorption sélective dans les mélanges binaires ou ternaires de diverses vapeurs organiques*. Thèse d'ingénieur-docteur, Paris, 1944.

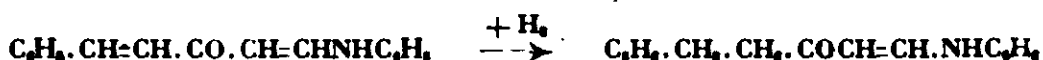
Nous avons constaté qu'avec la phénylacétone et la benzylacétone la réaction se fait presque uniquement sur le CH_2 terminal (condensations dans l'éther anhydre, avec le formiate d'éthyle ou d'amyle et Na ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ sec). On obtient donc respectivement les dérivés sodés :



Ces résultats, tout à fait inattendus dans le cas de la phénylacétone, sont en contradiction avec les conclusions de RUPE pour l'hydroxyméthylène-benzylacétone (RUPE, *Helv. Chim. Acta*, 1920, 4 p., 841).

L'hydrogénation catalytique de leurs acétates ou benzoates (acylates d'énols) a permis d'établir la structure des dérivés hydroxyméthyléniques. Ils conduisent, en effet, respectivement aux cétones $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$, qui ont été identifiées avec des cétones de synthèse de structure bien définie. On en déduit que les dérivés hydroxyméthyléniques préparés ont bien la structure (II).

Dans le cas de la benzylacétone nous avons confirmé ces conclusions en préparant l'hydroxyméthylène-benzalacétone dont la structure est certaine. L'anilino-méthylène-benzalacétone qui en dérive donne, par hydrogénation ménagée, un composé aniliné identique à celui qu'on obtient à partir du sel de Na (IV) :



SÉANCE DU VENDREDI 12 MAI 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Est nommé membre de la Société :

M. BIEMANS.

Sont présentés pour être nommés membres de la Société :

M. Jacques GRANJON, ingénieur E. P. C. I., directeur des Établissements Granjon, Usine de Foresta, Saint-Marcel, Marseille. (B.-du-R.); présenté par MM. RAYMOND et BAUDART.

M. Pierre DESNUELLE, maître de conférences à la Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille (B.-du-R.); M. Maurice NAUDET, ingénieur-chimiste U. A. M., 366, rue Paradis, Marseille (B.-du-R.) présentés par MM. MARGAILLAN et RAYMOND;

M. Marcel MATHIEU, chargé de recherches au Laboratoire Central des Services chimiques de l'État, 12, quai Henri-IV, Paris; présenté par MM. G. DUPONT et G. CHAMPETIER.

Le pli cacheté n° 890 déposé le 11 février 1944 a été ouvert en séance à la demande de MM. LICHTENBERGER et MARTIN. Le mémoire est intitulé : *Chlorométhylation des diols*.

MM. J. LICHTENBERGER et L. MARTIN communiquent ce qui suit :

A quelques exceptions près, les éthers chlorométhyliques obtensibles par action de l'acide chlorhydrique sur un mélange de formaldéhyde et de diols aliphatiques, n'ont pas été décrits.

Nous avons préparé et caractérisé à la fin de l'année 1943, un certain nombre de ces éthers, et nos résultats ont été consignés dans le pli cacheté n° 890 remis le 11 février 1944 à la Société Chimique de France.

Dans le B. F. 890.141 du 14 janvier 1943, publié le 28 janvier 1944 sous le titre : *Procédé pour augmenter la valeur d'usage de fibres et de soies naturelles ou synthétiques, ou de fils et tissus en ces matières*, l'I. G. Farben-Industrie revendique dans une mention très générale l'emploi des éthers chlorométhylés de diols de toutes natures. Pas plus que dans une communication antérieure sur ce même sujet, ces éthers ne se trouvent décrits au texte.

Ayant eu récemment connaissance de ce brevet, nous estimons donc devoir demander l'ouverture du pli cacheté donnant connaissance des résultats obtenus par nous jusqu'ici.

Le texte du pli paraîtra dans un prochain numéro du *Bulletin*.

Nous nous réservons par ailleurs de communiquer à une prochaine réunion

la Section lyonnaise de la Société Chimique de France les détails de ce travail et les essais poursuivis depuis lors.

La Société a reçu la thèse d'Ingénieur-Docteur suivante :

Recherches sur la corrosion des métaux par le méthanol, par A. GUILLEMIN. Paris, 1944.

Sur l'hydrogénation complète de l'eugénol par le nickel-Raney. Étude de quelques corps nouveaux;

par L. PALFRAY et B. GAUTHIER (16.3.44).

En vue de compléter un travail de L. PALFRAY et S. SABETAY (*Bull. Soc. Chim.*, 1938 (5), 6, 1423), sur l'hydrogénation de l'eugénol et de l'isoeugénol en présence de nickel Raney et sous pression, nous obtenons à 60°, quantitativement du déhydroeugénol, et à 150°-160° deux alcools; le propyl-4 méthoxy-2 cyclohexanol ou octahydroeugénol, encore mal connu, et son produit de déméthoxydation le propyl-4-cyclohexanol. Ce dernier alcool déjà rencontré dans l'hydrogénation des lignines (E. E. HARRIS et collaborateurs, *J. Am. chem. soc.*, 1938, 60, 1457) est caractérisé sous forme de naphtyluréthane et de phényluréthane. Nous avons voulu préciser ces données sommaires et les compléter.

Toute une série d'esters ont été préparés : formique, acétique..., etc., doués d'odeurs fruitées intéressantes.

L'oxydation chromique de cet alcool nous a conduit à la propyl-4 cyclohexanone.

Son oxydation nitrique au propyl-3-hexanedioïque.

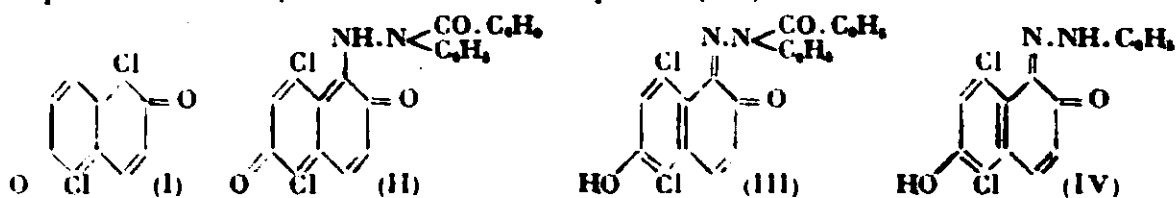
Sa déshydratation au propyl-1 cyclohexène-3.

Des dérivés inconnus de ces corps ont été obtenus.

Transpositions intramoléculaires dans la série des naphtoquinone-phénylhydrazones;
par M^{me} RAMART-LUCAS, M^{me} M. GRUMEZ et M. M. MARTYNOFF (1.3.44).

L'un de nous a montré que l'analyse spectrale permet aisément de connaître la structure, si longtemps discutée, des dérivés acylés des oxyazoloques. Il est dès lors possible non seulement d'établir les formules de ces combinaisons, mais encore d'étudier les transformations intramoléculaires qu'elles peuvent subir soit au cours de leur formation, soit lors de leur hydrolyse. C'est ainsi que les métamorphoses que subissent les dérivés de la dichlor-amphi-naphtoquinone (I) ont pu être élucidées.

En traitant (I) par la benzoylphénylhydrazine, WILLSTATTER et PARNAS (1907) obtinrent un corps qu'ils représentèrent par (II) et qui, d'après eux, se transforme aussitôt en la quinone hydrazone (III). Ils attribuèrent la formule (IV) à son produit d'hydrolyse. Par benzoylation (III) et (IV) fournissent une même substance qui, d'après ces savants, serait l'ester benzolique de (III).

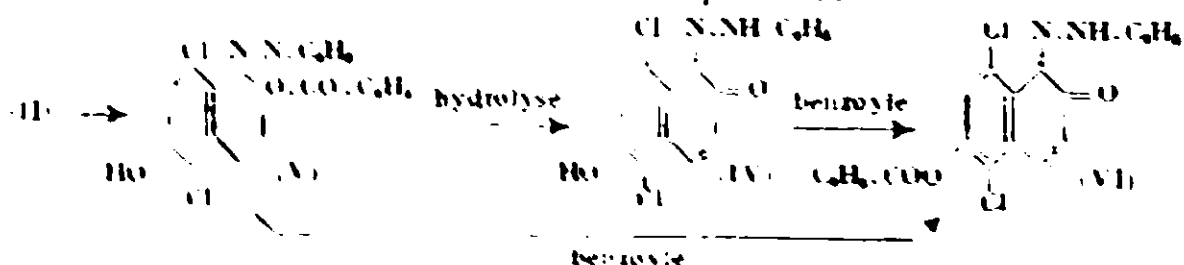


AUWERS qui, avec EISENLOHR (1910) puis avec WALTER (1931) reprit ces recherches, s'éleva très vivement contre ces conclusions et déclara que toutes ces substances sont des azoloques.

Nous avons reproduit toutes ces synthèses de WILLSTATTER et avons soumis les substances obtenues à l'analyse spectrale. Cette étude a permis d'établir que :

- 1° Le corps formé en condensant (I) avec la benzoylphénylhydrazine n'a pas comme le croyait WILLSTATTER la formule (III) mais la structure de l'ester oxyazoïque (V);
- 2° Le produit d'hydrolyse de cet ester possède d'après son spectre la structure quinone-hydrazone, contrairement à AUWERS;
- 3° Le soit disant dérivé dibenzoylé de WILLSTATTER est en réalité le mono-ester benzolique de la naphtoquinone-hydrazone (VI).

Le schéma suivant résume ces diverses transpositions :



Application des spectres Raman à l'étude des matières grasses. Constitution de quelques acides gras non saturés; par MM. G. DUPONT et F. YVERNAULT (10.3.44).

Par l'étude des spectres Raman des esters méthyliques obtenus par l'alcoololyse de divers corps gras, les auteurs ont été conduits aux conclusions suivantes :

1° L'acide oléique a la configuration stéréochimique *cis*, tandis que l'acide élaïdique a la configuration *trans*;

2° Les divers autres acides éthyléniques naturels étudiés (acides linoléique et ricinoléique) ont également la configuration *cis*;

3° L'existence de constituants particuliers présents en de faibles proportions a pu être reconnue dans divers corps gras.

En particulier dans le beurre, l'existence d'un constituant acétylénique dans la fraction contenant les acides en C_8 ou C_9 et d'un constituant à double liaison en bout de chaîne dans la fraction contenant les acides en C_{10} .

Étude de la composition des gemmes de pin. Obtention d'un nouvel acide primaire, l'acide dextroalépique;

par René LOMBARD (31.3.44).

Deux acides primaires ont été, jusqu'ici, isolés avec certitude, l'acide lévopimarique, et l'acide dextropimarique. L'acide dextropimarique n'est pas modifié par ClH et ne se combine pas à l'anhydride maléique. L'acide lévopimarique se transforme en acide abiétique sous l'action de ClH ; d'autres acides primaires ont la même propriété (acides du groupe abiétique); l'acide lévopimarique se combine seul à l'anhydride maléique à la température ordinaire; les autres acides du groupe abiétique s'y combinent à 150° .

Appliquant ces quelques remarques, j'ai dosé, dans les produits résineux :

1° L'acide lévopimarique, en déterminant l'indice de diène à froid dans le toluène;

2° La totalité des acides du groupe abiétique en déterminant l'indice de diène à 150° ;

3° L'acide dextropimarique par différence entre les acides totaux et les acides du groupe abiétique.

Un galipot de pin maritime, recristallisé dans l'alcool, de pouvoir rotatoire -59° , contenait : 30 0/0 d'acide dextropimarique, 36 0/0 d'acide lévopimarique et 34 0/0 d'autres acides R du groupe abiétique.

Un galipot de pin d'Alep, recristallisé dans l'alcool, de pouvoir rotatoire -61° , contenait 24 0/0 d'acide lévopimarique et 76 0/0 d'autres acides R du groupe abiétique.

Dans les deux cas, la loi de Biot montre que le reste R est constitué par des acides résiniques de pouvoir rotatoire moyen $+40^\circ$ environ. En éliminant l'acide lévopimarique du galipot de pin d'Alep à l'état de combinaison quinonique, j'ai pu isoler l'un de ces acides à l'état de pureté; je l'ai dénommé *acide dextroalépique*; ses constantes sont : $(\alpha)_D^{20} = +44^\circ F. 145^\circ$. Il est possible qu'il soit le seul constituant de la partie R car la superposition des courbes d'isomérisation des acides lévopimarique et dextroalépique suffit à expliquer toutes les particularités des transformations subies par les galipots sous l'action de ClH .

Sur l'hydrolyse du diphenylisoindigo;

par P. CHOVIN et J. GUNTART (24.3.44).

L'hydrolyse du diphenylisoindigo donne deux isomères du colorant initial. Leur constitution est discutée, ainsi que leur mode de formation. Il en est tiré certaines conclusions quant à la structure des colorants de Peechmann et de l'isooxindigo.

SÉANCE DU VENDREDI 26 MAI 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, président.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. GRANJON, DESNUELLE, NAUDET, MATHIEU.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M. Jacques LOZÉ, Docteur en pharmacie, 1, square de la Dordogne, Paris (17°), présenté par MM. CUNY et DELABY.

La Société Anonyme des « MINES DE SOUFRE D'APT », 15, rue du Pont, à Arles (Bouches-du-Rhône), présentée par MM. DELABY et CHAMPHIER.

M. Philippe TRAYNARD Agrégé préparateur à l'Ecole Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris (5°), présenté par MM. G. DUPONT et DULOU.

Les pli cachetés suivants ont été déposés, le 22 mai, par MM. CARRAZ et KRAUSZ (n° 897) et le 26 mai par M. G. DARZENS (n° 898).

La Société a reçu les thèses de Doctorat ès Sciences physiques suivantes :

Contribution à l'étude des diènes conjugués ramifiés, par M. R. JACQUEMAIN, Pharmacien, Ingénieur chimiste I. C. P., Besançon 1943.

Etude de quelques systèmes ternaires intéressant l'industrie des huiles minérales et des explosifs, par M. NGUYEN-QUANG-TRINH, Paris 1943.

Action de la potasse benzylique sur les aldéhydes du type benzoïque, par M. BRUN et P. MASTAGLI (30.3.1944)

Poursuivant les travaux entrepris par Palfray, Sabetay et M^{lle} Sontag, l'un de nous, en collaboration avec ces auteurs, avait indiqué que, dans l'action de la potasse benzylique sur les aldéhydes du type benzoïque $\text{Ar} \cdot \text{CHO}$, il se formait en plus de l'alcool correspondant à l'aldéhyde mis en œuvre, de l'acide benzoïque. Ce résultat s'expliquait si on admettait que l'action de la potasse sur les aldéhydes de ce type conduisait d'abord à un échange fonctionnel :



puis au « Cannizzaro » de l'aldéhyde benzoïque :



La disparition d'environ 20 0/0 de l'aldéhyde traité et non retrouvé à l'état d'alcool correspondant nous a forcé à reprendre l'étude de la réaction. En travaillant sur des quantités plus grandes nous avons pu mettre en évidence qu'il se formait chaque fois, en plus de l'acide benzoïque 20/0/0 environ de l'acide correspondant à l'aldéhyde mis en œuvre. Nous avons vérifié ce résultat sur les aldéhydes anisique, cuminique et pipéronylique.

Il faut donc admettre que, dans l'action de la potasse benzylique sur les aldéhydes du type benzoïque, 40 0/0 échappe à la réaction d'échange fonctionnel pour subir directement celle de Cannizzaro :



Action de la potasse benzylique sur la cyclohexanone, par A. CUARREIRE et P. MASTAGLI (30.3.1944).

On sait que la potasse benzylique a sur les composés carbonyles une action réductrice et condensatrice. Voici les résultats que nous ont fourni ce réactif sur une cétone cyclique : la cyclohexanone. Nous avons traité 100 g. de cétone par 400 g. de potasse benzylique 2 N.

A la pression normale on isole 5 g. d'un produit distillant à 160-162° C qui possède toutes les constantes du cyclohexanol.

A la pression réduite de 11 mm., on observe 3 paliers :

1° 153-155° C (40 g). Cette fraction fournit par acétylation pyridinée un acétate et par déshydrogénation catalytique l' α -benzyl-cyclohexanone. Il s'agit donc de l' α -benzyl-cyclohexanol.

2° 240-245° C (56 g). Cette portion nous a donné un acétate : la déshydrogénation catalytique conduit à l' α, α' -dibenzyl-cyclohexanone ($F = 122^\circ$). C'est donc l' α, α' -dibenzyl-cyclohexanol.

3° 280-300° C (25 g). Cette partie est aussi un alcool qui fournit un acétate, mais nous n'avons pu encore obtenir cristallisée la cétone que nous supposons lui correspondre : l' α, α, α' -tribenzyl-cyclohexanone.

Étude sur les ptérides de synthèse. — I. Thioptérides,
par MM. M. POLONOVSKI, R. VIEILLEPOSSÉ, M. PESSON (3.5.1944).

L'analogie entre les pigments naturels extraits des écailles de Cyprinidés et des hypodermes de crabes d'une part, et les pigments des ailes de papillons d'autre part, permet d'imaginer pour les premiers une structure ptéridique.

Pour vérifier cette hypothèse, il a été entrepris la synthèse de nouvelles ptérides. Dans ce premier travail sont décrites un certain nombre de 2-thioptérides, de leurs dérivés thio-alcoylés et de leurs produits d'oxydation.

Ont été en particulier préparés : la 2-thio-6-hydroxyptéridine ; l'acide 2-thio-6.9-dihydroxyptéridine-8-carboxylique ; la 2-thio-6-hydroxy-8.9-diphénylptéridine ($F = 195-196^\circ$) ; la 2-éthylmercapto-6-hydroxyptéridine ($F = 233-234^\circ$) ; la 2-éthylmercapto-6-hydroxy-8.9-diphénylptéridine ($F = 261-262^\circ$).

L'étude de la fluorescence et de la disparition de cette propriété dans les dérivés soufrés non alcoylés, conduit à un certain nombre d'hypothèses sur la structure de ces composés.

SÉANCE DU VENDREDI 9 JUIN 1944.

Présidence de M. G. VAVON, Vice-Président.

Le procès-verbal de la Séance précédente est adopté.

Sont ~~nommés~~ membres de la Société : MM. LOZÉ, TRAYNARD et SOCIÉTÉ ANONYME DES MINES DE SOUFRE D'APT.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Pierre VINCENT, Ingénieur-Chimiste aux Usines de Paimiers, 2, rue de Loumet à Paimiers (Ariège), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. Jacques BIOCHE, Ingénieur des Arts et Manufactures, 50, rue de Londres, Paris (8^e), présenté par MM. PRÉVOST et SEGUIN.

Les pli^s cachetés suivants ont été déposés à la Société, le n° 899 par M^{me} COQUOIN et M. WILMET le 27 mai ; n° 900 par M. CHARONNAT le 1^{er} juin et le n° 901 par MM. GUITTONNEAU et GENEVOIS le 5 juin.

La Société a été avisée du décès de M. Henri ROCHER, Membre de la Société depuis 1932. Des condoléances ont été envoyées à la famille.

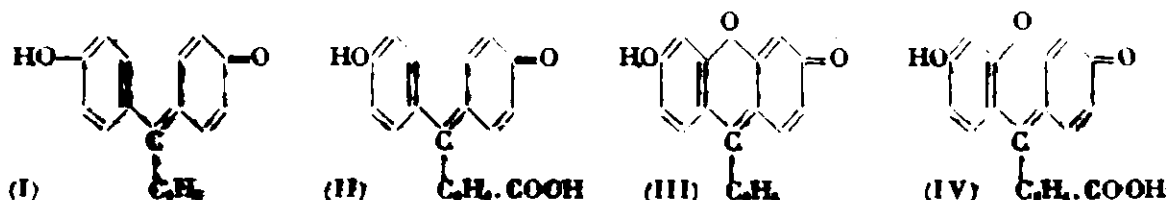
Existence de trois formes tautomères des dérivés hydroxylés du phénylxanthène,

par M^{me} P. RAMART-LUCAS (12.4.1944).

Malgré le nombre et l'importance des recherches poursuivies afin de déterminer la structure des dérivés hydroxylés du phénylxanthène (résorcine, benzéine, fluorescéine...) il ne semble pas que l'on ait encore signalé, ni même envisagé, l'existence de plusieurs formes tautomères colorées de ces composés.

M^{me} Ramart a montré récemment que les dérivés hydroxylés du triphénylméthane (benzaurines, phénolphthaléines, phénolsulfonesphthaléines...) peuvent prendre, en milieu neutre, trois formes colorées en lumière visible, transformables les unes en les autres réversiblement (soient A, B, B' ces trois formes).

Or, les combinaisons hydroxylées du phénylxanthène dérivent des corps précédents par la présence d'un pont d'O entre deux des noyaux aromatiques. En utilisant les formules classiques la benzaurine, la phénolphthaléine (terme les plus simples de la première série), la résorcine benzéine et la fluorescéine, qui leur correspondent dans la série du phénylxanthène, peuvent être représentées respectivement par I, II, III, IV.



Il était à penser que, étant donné la parenté de structure entre les corps des deux séries, leurs spectres auraient la même allure et que leurs possibilités de

et de dibenzoate: La cyclisation de (A) engendre encore un composé coumaranique : ($X = 1$)

D'autres essais, effectués à partir de la méthylédhydrine de l'o-benzylphénylpropane diol, sont en cours.

*Étude par diffraction des rayons X et analyse dilatométrique
des carbonates mixtes de calcium et de strontium,*

par René FAIVRE,
(15.5.1944)

Lorsqu'on précipite simultanément du carbonate de chaux et du carbonate de strontium par le carbonate de sodium à partir d'une solution des chlorures, on obtient une phase unique orthorhombique (structure aragonite) quelles que soient les proportions relatives de calcium et de strontium, dès l'instant que l'on opère à 100°. Des mesures précises des paramètres cristallins a , b et c , de cette phase démontrent que CO_3Ca et CO_3Sr sont miscibles en toutes proportions et ne forment pas de composé défini. Les carbonates mixtes à teneur en strontium comprise entre 0 et 40 % environ, ou aragonites substituées sont métastables et se transforment spontanément sous l'action de la chaleur : si leur teneur est inférieure à 11 %, ils se transforment à température constante en un carbonate mixte rhomboédrique (calcite substituée) de même composition; si leur teneur est supérieure à 11 %, ils se transforment à température variable en un mélange de calcite saturée de strontium et de strontianite saturée de calcium. Les carbonates mixtes contenant plus de 60 % de strontium ou strontianites substituées sont réellement stables. Des observations relatives à la dissociation de ces diverses phases confirment ces conclusions en ce qui concerne leurs stabilités respectives. Un diagramme général, résumant l'ensemble des propriétés des carbonates mixtes $\text{CO}_3(\text{Ca}, \text{Sr})$, a pu être obtenu en représentant les variations de volume moléculaire des phases orthorhombiques et rhomboédriques en fonction de leur teneur en strontium.

*Sur le mécanisme de la diffusion de l'hydrogène dans le palladium
à la température ordinaire,*

par MM. André MICHEL, Jacques BÉNARD et Georges CHAUDRON.
(15.5.1944).

L'étude aux rayons X du palladium chargé d'hydrogène par électrolyse permet d'identifier les phases α et β déjà signalées et de déterminer avec précision leur paramètre cristallin. A la suite de ce travail préparatoire, les auteurs se sont proposés d'élucider le rôle joué par ces phases dans le mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans le palladium et d'examiner leur stabilité à la température ordinaire.

Le chargement progressif par électrolyse, sous très faible densité de courant, a lieu suivant trois stades successifs :

1° Formation superficielle d'une pellicule de phase β et saturation progressive du métal sous-jacent en phase α (a passe de 3,882 à 3,885 Å);

2° Propagation en profondeur de la phase β superficielle;

3° Saturation de la phase β (a passe de 4,01 à 4,04 Å).

On a étudié ensuite le mécanisme inverse.

Si on appauvrit le métal en hydrogène par combustion superficielle spontanée à la température ordinaire, on observe que la structure β à haut paramètre est particulièrement instable et tend vers la structure β à bas paramètre; si même on se trouve en présence de la structure α , on observe le retour de β en α .

L'un des auteurs s'est proposé de confirmer ces résultats par l'examen des variations du potentiel d'électrode du palladium hydrogéné. Ce travail fera l'objet d'une prochaine communication.

Études cinétiques sur l'hydrolyse de l'acide α -bromopropionique.

par P. LAURENT et M^{me} S. LENOIR,
(12.5.1944)

La cinétique de l'acide α -bromopropionique est étudiée à pH constant pour les concentrations de M/40, M/80 et M/160. Les températures varient entre 30° et 60°. L'intervalle de pH exploré s'étend de 0,03 à 13,9. La majorité des mesures est

faite à 50°, et à la concentration de M/40. Le calcul du coefficient de vitesse, fait dans l'hypothèse d'une réaction mono-moléculaire, permet de diviser l'intervalle du pH en 3 régions :

1° pH 0,03 à pH 3. Le coefficient de vitesse croît lentement mais reste de l'ordre de 10^{-4} ;

2° de pH 3 à pH 13. Le coefficient de vitesse est nettement plus élevé. Il croît encore très lentement et est de l'ordre de 10^{-3} ;

3° de pH 13 à pH 13,9. Le coefficient de vitesse varie beaucoup plus vite et la variation est proportionnelle, en première approximation, à la concentration en ions OH. La réaction est ainsi bimoléculaire de fait dans cette région.

Entre les régions I et II se place le pK classique de l'acide α -bromopropionique. Entre les régions II et III se place un second pK déterminé par un maximum de pouvoir tampon de l'acide α -bromopropionique. Le coefficient thermique a été mesuré à pH 0,03 entre 60°, 50° et 40° et à pH 13,9 entre 50°, 40° et 30°.

Pour les mêmes pH, la chaleur d'activation est calculée. Elle est plus forte de 4 à 6 calories en milieu acide qu'en milieu alcalin. Dans ce dernier cas, elle est de 38 calories pour la concentration M/40 et de 34 calories pour la concentration M/80.

*Sur une nouvelle méthode de préparation des chlorhydrines des α -glycols
par estérification chlorhydrique indirecte de ces glycols.*

par M^{lle} B. TCHOUBAR.

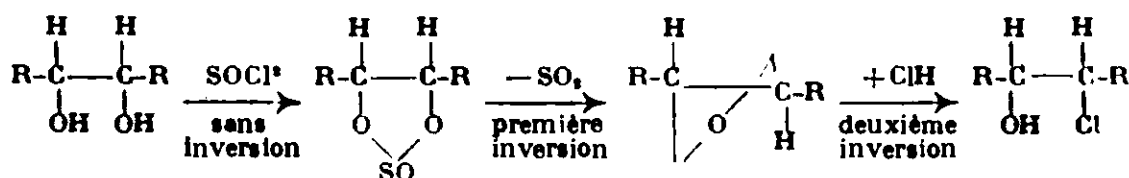
(20.5.1944)

Il a été constaté que les sulfites des α -glycols bisecondaires qu'on obtient régulièrement en soumettant ces glycols à l'action de SOCl₂ dans un solvant neutre et en présence de pyridine à froid, peuvent être entièrement transformés en les chlorhydrines correspondantes en chauffant vers 80-90° une solution de ces sulfites dans le dioxane saturé de ClH.

Cette méthode a été appliquée à quelques cas simples dans chacune des trois séries aliphatique, aromatique et cyclanique. En série *aliphatique*, le sulfite de butanediol-2.3 de Denivel, qui renferme les deux isomères (*dl* et *méso*), fournit un mélange des deux chlorhydrines, la *thréo* et l'*érythro* ($E_{b,100} = 136^\circ-137^\circ$), que la potasse transforme en époxydes *dl* et *méso* ($E_{b,100} = 55^\circ-60^\circ$). En série *cyclique*, cette méthode appliquée par M. Reulos au sulfite d'hydrobenzoïne de Kitasato ($F = 132^\circ$) et au sulfite d'isohydrobenzoïne ($F = 84^\circ$), conduit aux deux chlorhydrines bien cristallisées, l'*érythro* ($F = 76^\circ$) et la *thréo* ($F = 45^\circ$), qui sont identiques à celles obtenues par fixation de ClH sur les oxydes de stilbène et d'isostilbène (voir plus haut).

En série *cyclanique*, les deux cyclohexanediols, le *cis* ($F = 92^\circ$) et le *trans* ($F = 104^\circ$), fournissent bien avec SOCl₂ les sulfites correspondants qui sont liquides et qui distillent respectivement sous 20 mm à 126° et à 122°; mais seul le sulfite de *trans* cyclohexanediol est transformé en chlorhydrine lorsqu'on le traite par ClH dans les conditions ci-dessus; cette chlorhydrine ($F = 30^\circ$) est un dérivé *trans* car la potasse la transforme avec inversion de Walden en époxycyclohexane qui, comme on le sait, est un *cis*. Quant au sulfite de *cis* cyclohexanediol, le chauffage à 80°-90° de sa solution dans le dioxane saturé de ClH le laisse intact. Ce fait permet de supposer que l'action de ClH sur les sulfites des α -glycols s'effectue avec formation intermédiaire d'époxydes, déjà constatée par Denivel dans l'action de la chaleur seule sur le sulfite de butanediol-2-3; cet époxyde fixerait ensuite ClH pour donner la chlorhydrine. Ainsi pourrait-on expliquer d'une part, que le sulfite de *cis* cyclohexanediol reste inaltéré par chauffage avec ClH, puisqu'il n'existe pas de *cis* époxy cyclohexane; d'autre part, que la transformation par ClH du *trans* cyclohexanediol en la chlorhydrine *trans* semble s'effectuer sans inversion de Walden, alors qu'en réalité il y aurait successivement deux inversions, l'une dans la transformation du sulfite de *trans* cyclohexanediol en *cis* époxycyclohexane et l'autre lorsque cet époxyde fixe ClH pour donner la *trans* chlorhydrine.

Ces transformations peuvent être schématisées comme il suit :



Sur la détection et le dosage de vapeurs et gaz nocifs (4^e Comm.);
par LÉON PALFRAY et LÉONCE BARBÉ.

Nous avons décrit précédemment le curieux phénomène de *liquescence* qui manifeste l'action sur le camphre de beaucoup de gaz ou solvants volatils.

On a insisté spécialement sur le cas du trichloréthylène, à cause de son importance industrielle et utilisé la pyrolyse dans le tube de Sainte-Claire-Deville pour libérer les halogènes et en permettre non seulement la détection mais le dosage.

Nous arrétant pour le moment aux corps capables de donner par pyrolyse les halogènes et l'oxyde de carbone seuls ou mélangés, nous préconisons une technique spécialisée à ce domaine, mais simple, rapide et sensible.

Elle consiste essentiellement : 1° A concentrer les vapeurs sur du charbon activé ; 2° à les libérer par chauffage au bain métallique.

De là on les conduit dans le tube contenant une couche mince de cristaux camphre + naphtalène où se produit la liquescence.

Ou bien, mieux encore, on les fait passer par le four à pyrolyse et ensuite dans une solution de nitrate d'argent à 1 : 1.000, additionnée de quelques gouttes de permanganate de potassium à 1 0/0. Les halogènes sont fixés par le nitrate, l'oxyde de carbone est oxydé par le permanganate. On voit immédiatement comment s'en déduisent la détection et le dosage.

Un mémoire plus détaillé paraîtra ultérieurement.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1943 PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES, COMPOSÉE DE MM. DUCHEMIN, THESMAR, JOLIEOIS, O. BAILLY, rapporteur. G. DUPONT, Président, et DELABY, Secrétaire général.

Chers Collègues,

Les comptes de l'année 1943 que nous soumettons à votre approbation revêtent, ainsi qu'il y avait lieu de le prévoir, une physionomie générale analogue à celle des comptes de nos trois derniers exercices. Comme ceux-ci, en effet, ils accusent un excédent, d'ailleurs encore plus marqué, des recettes atteignant 437.424 francs ou, plus exactement, 399.689 fr. 15, compte tenu d'une différence sur emploi de titres de 37.734 fr. 85, figurant à l'actif et ne constituant pas, à proprement parler, une recette.

Comme dans nos précédents rapports, nous vous mettrons en garde contre cette apparence de prospérité qui n'est, hélas, que la conséquence de l'amenuisement, encore plus accusé, que nous nous sommes trouvés dans l'obligation de faire subir à nos deux Bulletins Mémoires et Documentation.

Recettes. — Elles se sont élevées à 1.265.959 francs dépassant, en apparence, de 202.247 fr. 70, et en fait, de 164.512 fr. 85 (compte tenu de la différence sur emploi de titres que nous venons de signaler) celles de l'année 1942.

Cotisations et droits d'entrée. — Leur total est de 258.287 francs supérieur de 97.713 francs à celui de l'exercice précédent. Les efforts déployés par notre Trésorier pour recouvrer nombre de cotisations arriérées, sur lesquelles nous avons attiré votre attention dans notre rapport de l'an dernier, trouvent, dans ce chiffre, leur éloquent témoignage.

Rentes et intérêts divers. — Leur somme s'élève à 105.918 francs en progression de 47.006 fr. 70 sur celle de 1942. Témoin des judicieuses dispositions prises par M. le Professeur Delaby (placement en bons du Trésor, immédiatement réalisables en cas de nécessité, de toutes nos disponibilités non immédiatement nécessaires à la vie de notre Société, mise au nominatif de tous les titres de notre Portefeuille pour lesquels cette opération offrait l'avantage d'une moindre amputation des coupons etc.) nous avons, dans notre dernier rapport, laissé prévoir cet intéressant résultat.

Compte du Bulletin. — Les recettes figurant sous cette rubrique sont passées de 839.076 fr. 50 à 855.679 fr. 65 accusant, par rapport à l'an dernier, une plus-value de 16.603 fr. 15.

La subvention qui nous est accordée par les Comités d'Organisation relevant de la Direction des Industries Chimiques, inexactement mentionnée dans notre précédent rapport, sous le titre de subvention de la Famille professionnelle des Industries Chimiques, a atteint 169.000 francs, supérieure de 17.000 francs à celle de 1942. Les subventions du Centre National de la Recherche Scientifique et de la Fédération Nationale des Associations de Chimie se sont élevées, respectivement, aux mêmes sommes de 250.000 francs et 117.500 francs, que l'an dernier. Enfin, les fonds qui nous sont versés par diverses Firmes de l'Industrie Chimique, dont la liste figure sur la couverture de notre Bulletin Documentation, forment un total de 105.430 francs, inférieur de 20.500 francs à celui de l'exercice précédent qui avait bénéficié de versements non recouverts en 1941, alors que l'exercice 1943 non seulement n'a profité d'aucun paiement arriéré, mais a enregistré la défection, passagère formulons-en l'espoir, de deux firmes jusqu'alors fidèles bienfaitrices de notre Société.

Nos abonnements et nos ventes d'exemplaires ou de collections de Bulletins et de Tables sont en plus-values respectives de 1.485 fr. 15 et de 18.618 francs.

Nous ne quitterons pas cet important chapitre sans adresser nos plus sincères remerciements et l'expression de notre profonde gratitude à M. le Directeur et à MM. les Administrateurs du Centre National de la Recherche Scientifique, aux Firmes de l'Industrie Chimique qui veulent bien continuer à s'intéresser au sort de notre Société, à la Fédération Nationale des Associations de Chimie de France

qui, comme les années précédentes, nous a remis la totalité de la subvention qu'elle reçoit de la Confédération des Sociétés Scientifiques françaises pour la documentation en chimie et à MM. les Présidents et Administrateurs des Comités d'Organisation relevant de la Direction des Industries Chimiques dont l'énumération suit et dont chacun a bien voulu, par un versement dont l'importance est indiqué entre parenthèses, contribuer à constituer l'importante subvention de 169.000 francs mentionnée ci-dessus : Comités d'Organisation des Industries Chimiques (62.000 fr.), du Papier et du Carton (19.000 fr.), du Caoutchouc et de l'Amiante (17.000 fr.), de la Parfumerie et des Huiles essentielles (14.000 fr.), des Corps gras (14.000 fr.), des Produits Pharmaceutiques (14.000 fr.), des Peintures, Vernis, Pigments broyés et Encres d'imprimerie (12.000 fr.), du Verre (5.000 fr.), du Textile (5.000 fr.), des Goudrons, Benzol et Dérivés (2.000 fr.), des Combustibles liquides (1.500 fr.), des Explosifs, Produits accessoires et Artifices (1.500 fr.), des Carburants et Lubrifiants de remplacement (1.000 fr.) et de l'Aluminium et du Magnésium (1.000 fr.).

Dépenses. — Elles s'élèvent à 828.535 francs supérieures de 49.629 fr. 20 à celles de l'exercice précédent.

Nous confirmerons la disparition de la rubrique achats de papier, déjà signalée dans notre rapport de l'année dernière et son incorporation aux dépenses d'impression du Bulletin qui ont atteint, en 1943, 381.531 fr. 45 dépassant de 23.682 fr. 40 celles de 1942, malgré l'amenuisement de nos deux Bulletins et par suite de l'augmentation des prix du papier et de l'impression.

Les indemnités de nos Secrétariats et celles de nos Rédacteurs en chef et adjoint et de nos Chefs de rubrique ont été légèrement majorées et sont encore loin de correspondre aux services rendus, tant par l'importance du temps consacré à notre Société que par celle des connaissances requises en ces domaines.

Cette année encore et prenant en considération le retard de dix années que nous avons à combler dans la publication de nos tables heptennales, nous avons pensé qu'il convenait d'affecter à cette publication une réserve de même importance que celle que nous lui avons consacrée en 1940, 1941 et 1942.

Nous voudrions, enfin, avant de quitter ce chapitre des dépenses, dont chacune ne manquera pas de vous apparaître comme réduite au minimum le plus strict, attirer votre attention sur l'annuité de 6.101 francs de la Fondation Friedel et sur la somme de 61.010 francs qui figure, sous cette rubrique, parmi nos réserves pour affectations spéciales. Nous vous rappellerons que les intérêts de cette fondation doivent être employés à venir en aide aux membres de la Société Chimique de France « qui auront souffert de la guerre 1914-1918 » ainsi qu'à leur famille et « cela aussi longtemps qu'il sera nécessaire ». Ne conviendrait-il pas, en l'absence de secours à des victimes de la guerre 1914-1918 qui n'ont pas été distribués depuis une dizaine d'années et en présence des misères et des souffrances entraînées par la guerre actuelle et ainsi que notre Trésorier en a eu la généreuse pensée, d'envisager la possibilité d'étendre à ceux de nos membres qui auraient pu ou pourraient en être les victimes, les libéralités du fonds Friedel?

Notre portefeuille a subi, dans le cours de l'année écoulée, d'assez sensibles modifications: 10 obligations French Republic et 136 obligations de Chemins de fer ayant été appelées au remboursement pour la somme de 108.191 fr. 90. Sur cette somme 70.457 fr. 05 avaient été remployés par notre Trésorier à la date du 31 décembre dernier, d'où la différence sur emploi de titres, de 37.734 fr. 85 figurant aux recettes de nos comptes et sur laquelle nous avons déjà, par deux fois, attiré votre attention.

Nous vous proposons, Chers Collègues, de bien vouloir ratifier les comptes que nous venons de vous soumettre, non sans adresser, préalablement à M. le Professeur Delaby, qui continue inlassablement à mener de front les deux importantes fonctions de Secrétaire général et de Trésorier, nos plus sincères remerciements. Les soins qu'il apporte à gérer nos fonds, à recouvrer nos cotisations, à défendre nos intérêts et l'ordre qu'il a su introduire dans nos comptes, lui donnent droit à la reconnaissance de tous les membres de la Société Chimique de France dont nul plus que lui, n'a le souci de préserver et de préparer l'avenir.

COMPTES DE L'EXERCICE 1943

RECETTES

Cotisations et droits d'entrée	258 287	,
Intérêts des comptes courants	1 281 90	
Intérêts Caisse d'Épargne	2 324 10	
Intérêts Bons du Trésor	68 687 50	
Rentes	46 874 50	
	<u>864 206</u>	,

Recettes affectées au Bulletin.

Abonnements	122 177 45	
Ventes d'années et numéros divers	91 572 20	
Subventions des Comités d'organisation relevant de la Direction des Industries Chimiques ...	160 000	,
Subventions des Industries Chimiques ...	186 480	,
Subvention pour extraits (Fédération Nationale des Associations de Chimie) ..	117 500	,
Subvention du Centre National de la Recherche Scientifique ..	260 000	,
	<u>865 679 65</u>	

Recettes extraordinaires.

Droite de garde des plis cachetés	240	,
Ministère de la Marine	5 099 50	
Ministère de l'Éducation Nationale (Bicentenaire de Lavoisier)	8 000	,
Différence sur rempli de titres	37 734 85	
	<u>46 074 35</u>	

TOTAL..... 1 285 969 ,

DÉPENSES

Indemnité Secrétariat	6 400	,
— Trésorerie	2 160	,
— Agent	24 000	,
Contribution Maison de la Chimie	1 500	,
Gratifications	1 500	,
Frais correspondance	4 881 40	
Cotisations :		
Fédération	500	,
Presse périodique	500	,
Presse technique	480	,
Droits de garde des titres et frais de conversion	4 190 90	
Conférences	3 600	,
Assurances	668 55	
Dépenses diverses	480	,
	<u>49 410 85</u>	

Réserve pour prix :

Adrian	2 000	,
Schutzenberger ...	167 10	
Ancel	600	,
Leblanc	250	,
Fondation Friedel ..	6 101	,
	<u>9 118 10</u>	

Compte du Bulletin.

Impression du Bulletin	881 531 45	
Frais d'expédition du Bulletin	18 282	,
Abonnements aux périodiques	1 391	,
	<u>401 204 45</u>	

Indemnités des rédacteurs.

Rédacteur en chef	10 800	,
— — ad-joint	9 000	,
Contrôle des périodiques	7 200	,
Rubrique chimie :		
Biologique	9 000	,
Physique et minérale	10 300	,
Organique	9 000	,
Bulletin (documentation)	42 321 60	
Tables annuelles	20 680	,
Annuité pour tables décennales	250 000	,
	<u>868 801 60</u>	

Excédent de recettes 828 685 ,

487 424 ,

1 285 969 ,

FONDS RÉSERVÉS POUR AFFECTATIONS SPÉCIALES

	SITUATION au 31 décembre 1942	1943	DISTRI- BUÉ ou em- ployé en 1943	SITUATION au 31 décembre 1943
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables heptennales.....	784 555 »	250 000 »	» »	1 034 555 »
Réserve bibliothèque	12 357 80	» »	» »	12 357 80
— prix Schutzenberger	332 90	167 10	» »	500 »
— — Adrian.....	1 500 »	2 000 »	2 000 »	1 500 »
— — Ancel.....	4 035 02	600 »	1 000 »	3 635 02
— — Leblanc.....	750 »	250 »	» »	1 000 »
— Fondation Le Bel	10 000 »	» »	» »	10 000 »
— — Friedel	54 909 »	6 101 »	» »	61 010 »
— rachat cotisations	6 097 61	» »	» »	6 097 61
— traductions	9 500 »	» »	» »	9 500 »
— monument Silva	4 300 »	» »	» »	4 300 »
— d'excédents de recettes.....	566 978 28	» »	» »	566 978 28
	1 455 315 61	259 118 10	3 000 »	1 711 438 71
Excédent de recettes 1943				437 424 »
				2 148 857 71

RAPPORT

SUR L'ACTIVITÉ DU BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE
DURANT L'ANNÉE 1943.

Les restrictions qui nous ont été imposées par suite de la pénurie de papier ont eu cette année de sérieuses répercussions sur la publication de notre Bulletin, particulièrement au cours de ces derniers mois. La limitation du nombre de pages de nos deux Bulletins s'est aggravée d'une réduction de nos attributions de papier de plus de cinquante pour cent depuis novembre 1943. Aussi, bien que nous ayons réduit le chiffre du tirage au strict minimum, la Rédaction ne peut plus satisfaire, dans des délais normaux, aux demandes d'impression de Mémoires, malgré les raccourcissements de textes que s'imposent les auteurs. Notre retard dans la publication des Mémoires atteint près d'un an, bien que nous ayons suspendu l'impression des Conférences, des Exposés d'actualités scientifiques et des Notices nécrologiques.

Bulletin « Mémoires ».

	Pages	Titres
Mémoires.....	408	84
Conférences.....	60	4
Notices nécrologiques.....	22	3
Rapports annuels.....	4	2
Procès-verbaux.....	95	
	589	

Bulletin « Documentation ».

	Pages	Extraits
Chimie Physique.....	56	732
— Minérale.....	12	154
— Organique.....	130	1.096
— Biologique.....	104	1.800
— Analytique.....	26	486
Appareils.....	3	49
Bibliographie.....	5	27
	336	4.343

Malgré la diminution importante du nombre des pages publiées dans le Bulletin « Documentation », le nombre des extraits est resté sensiblement le même qu'en 1942, car beaucoup d'entre eux sont de très courtes analyses prélevées dans le *Bulletin du Centre national de la Recherche scientifique*, après entente avec cet organisme. Il nous a été ainsi possible de combler quelques lacunes correspondant à des périodiques qui nous faisaient défaut. Je suis heureux de remercier M. WYART et M. POTHOU de l'aide qu'ils nous ont apportée à cet égard. Mes remerciements vont également aux quelques extracteurs qui nous continuent leur collaboration, malgré l'irrégularité avec laquelle nous leur fournissons maintenant des périodiques à analyser, et particulièrement aux Chefs de Rubriques auxquels le dépouillement des extraits effectués au Service de Documentation de la Recherche scientifique impose un travail supplémentaire, qu'ils ont accepté, comme toujours, avec le plus parfait dévouement à notre Société.

Le Rédacteur en Chef,
G. CHAMPETIER.

DOUZIÈME RAPPORT

De la Commission des poids atomiques de l'Union internationale de Chimie; par G.-P. BAXTER (Président), M. GUICHARD, O. HÖNIGSCHMID et R. WHYTLAW-GRAY.

Le présent compte rendu embrasse la période de 12 mois allant du 30 septembre 1940 au 30 septembre 1941 (1). En raison des difficultés actuelles de liaison entre les membres de la Commission, le tableau annexe est valable pour les années 1942 et 1943.

Aucune modification n'a été apportée au tableau, car aucune ne semblait particulièrement urgente. Toutefois la nouvelle valeur 150,38, attribuée au samarium, est préférable à celle admise jusqu'ici, 150,43, et doit être utilisée dans le cas de mesures précises.

Carbone. — B. F. MURPHY et A. O. NIER (*Phys. Rev.*, 1941, **59**, 771) ont déterminé, par l'examen spectroscopique de masses, les rapports de fréquence des deux isotopes $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C}$, en opérant sur du carbone de diverses provenances; ils ont trouvé les deux valeurs limites 88,8 et 93,1. Ces deux valeurs limites donnent les poids atomiques chimiques 12,0117 et 12,0112, dont la différence n'est que de cinq unités de la quatrième décimale, et se trouve par conséquent fort au delà des erreurs expérimentales de la détermination des poids atomiques.

Oxygène. — B. F. MURPHY (*Phys. Rev.*, 1941, **59**, 320) a déterminé au spectromètre de masse le rapport $^{16}\text{O} : ^{18}\text{O} = 500 \pm 15$ et a confirmé ainsi la valeur trouvée par Smythe, 503 ± 10 . Aucune correction n'est à apporter au facteur de conversion usuel 1,000275.

Fluor. — C. A. HUTCHINSON et H. L. JOHNSTON (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1580) ont calculé le poids atomique du fluor à partir des densités et des données roentgenographiques du fluorure de lithium et de la calcite, en utilisant l'équation suivante :

$$\text{LiF} = \frac{\text{CO} \cdot \text{Ca} \cdot \Delta \text{FLi}}{\Delta \text{calcite} \cdot \varnothing \text{ calcite} \cdot \text{R}}$$

où :

$\varnothing \text{ calcite}$ = le volume d'un rhomboèdre élémentaire pour lequel l'écartement de deux surfaces opposées est supposé égal à l'unité;

R = le rapport des volumes réticulaires vrais du fluorure de lithium et de la calcite.

Les chiffres suivants :

$$\begin{aligned} \Delta \text{FLi} &= 2,64080 \text{ g/cm}^3 \\ \Delta \text{calcite} &= 2,71080 \text{ g/cm}^3 \\ \varnothing \text{ calcite} &= 1,09594 \\ \text{R} &= 0,663045 \\ \text{Ca} &= 40,075 \\ \text{Li} &= 6,939 \\ \text{C} &= 12,010 \end{aligned}$$

ont donné 18,994 comme poids atomique du fluor. Avec le poids atomique du calcium de 40,085, déterminé par Hönigschmid et Kempter, on trouve, pour le fluor, la valeur 18,996.

Zinc. — O. HÖNIGSCHMID et M. v. MACK (*Z. anorg. u. allg. Chem.*, 1941, **246**, 363) ont comparé le chlorure de zinc avec l'argent. Le chlorure de zinc avait été préparé en faisant agir à haute température du gaz chlorhydrique sur du zinc métallique extrêmement pur purifié par distillation fractionnée, sous vide élevé, et reconnu par Gerlach exempt de tous métaux étrangers, après essais de spectroscopie optique. Le chlorure ainsi obtenu fut distillé à deux reprises dans de l'acide chlorhydrique gazeux. La mesure au moyen de l'argent se fit par le procédé habituel, à l'aide d'un néphélomètre et par pesée du chlorure d'argent précipité. Les pesées furent corrigées et ramenées au vide.

(1) Les auteurs de communications relatives aux questions de poids atomiques sont priés de bien vouloir envoyer des tirés à part de leurs travaux à chacun des quatre membres de la Commission aux adresses suivantes : Professeur G. P. Baxter, Coolidge Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A.; Professeur M. Guichard, Laboratoire de Chimie, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5^e), France; Professeur O. Hönigschmid, Laboratoire de l'Université, Sophienstrasse, 10, Munich 2, Allemagne; Professeur R. Whytlaw-Gray, University of Leeds, Angleterre.

Poids atomiques du zinc.

N°	Cl ₂ Zn (vide)	Ag (vide)	Cl ₂ Zn Ag ₂	Poids at. du Zn	ClAg (vide)	Cl ₂ Zn 2 ClAg	Poids at. du Zn	
1	2,26845	3,59116	0,631676	65,377	4,77125	0,475411	65,383	
2	2,62763	4,15980	0,681672	65,376	5,52705	0,475413	65,374	
3	4,62252	7,31790	0,631673	65,376	9,72300	0,475421	65,377	
4	1,94421	3,07788	0,631672	65,376	4,08936	0,475431	65,380	
5	3,81948	6,04655	0,631679	65,377	8,03341	0,475449	65,385	1 ^{re} série
6	1,78151	2,82023	0,631690	65,879	3,74741	0,475398	65,370	
7	1,94043	3,07193	0,631665	65,374	4,08179	0,475387	65,367	
8	2,31880	3,67098	0,631657	65,372	4,87719	0,475430	65,382	
		Moyenne	0,631673	65,376		0,475422	65,377	
1	2,08378	3,29873	0,631692	65,380	4,38304	0,475419	65,376	
2	2,89497	3,79141	0,631684	65,378	5,03743	0,475435	65,391	
3	3,25457	5,15229	0,631675	65,376				
4	2,33816	3,70151	0,631678	65,377	4,91803	0,475426	65,378	
5	2,23578	3,53951	0,631664	65,374	4,70270	0,475425	65,378	2 ^e série
6	2,54724	4,03245	0,631686	65,379	5,35790	0,475418	65,376	
7	2,32850	3,68614	0,631691	65,380	4,89779	0,475418	65,376	
8	2,03634	3,22869	0,631680	65,377	4,28307	0,475439	65,382	
		Moyenne	0,631681	65,378		0,475426	65,378	

La moyenne de toutes les déterminations, 65,377, concorde parfaitement avec la valeur actuelle du tableau, 65,38. Elle est, par contre, supérieure de 0,05 à la valeur physique 65,33, calculée à partir des données de la spectrographie de masse et qui manifestement exige une correction.

Molybdène. — Dans le dixième rapport de la Commission, il avait été indiqué que la valeur moyenne du nombre de masse, calculée par Aston pour le molybdène, et égale à 96,03 était inexacte. Cette indication n'est pas justifiée et a pour origine le fait que l'on n'avait pas tenu compte de ce que la somme des teneurs, pour cent des isotopes mentionnées par Aston était de 99,9 et non de 100. A partir de la valeur $6,0 \cdot 10^{-4}$ pour le coefficient de condensation et du facteur de conversion 1,000275, on trouve comme poids atomique du molybdène 95,95 en utilisant la valeur moyenne du nombre de masse donnée par Aston. Une détermination faite récemment par VALLEY (*Phys. Rev.*, 1940, 57, 45) des rapports de fréquence des isotopes du molybdène donne 96,00 et 95,92 comme nombre de masse et poids atomique moyens du molybdène, alors qu'Hönigschmid et Wittmann, par l'analyse du pentachlorure, ont trouvé 95,95.

Samarium. — O. HÖNIGSCHMID et Fr. HIRSCHBOLD-WITTNER (*Z. phys. Chem. (A)*, 1941, 189, 38) ont analysé du chlorure de samarium anhydre. Le dérivé du samarium utilisé avait été purifié par W. Feit, analysé quantitativement par spectroscopie par M.^{re} I. Noddack et reconnu suffisamment pur pour une détermination de poids atomique. Une purification plus poussée fut faite par double précipitation à l'état d'oxalate, calcination en oxyde et recristallisation du chlorure dans l'acide chlorhydrique concentré saturé d'acide chlorhydrique gazeux à la température de la glace. Le chlorure obtenu fut déshydraté par chauffage dans du gaz chlorhydrique, à une température progressivement élevée à 450°. On évita la fusion du chlorure car, comme le montrèrent des essais, une dissociation accompagne déjà ce phénomène. Après pesée, le chlorure fut dissous puis comparé à l'argent, par la méthode usuelle, le chlorure d'argent étant toujours recueilli et pesé. Les pesées furent ramenées au vide.

Poids atomique du samarium.

N°	Cl ₂ Sm dans le vide	Ag dans le vide	Cl ₂ Sm/3Ag	Poids atom. du samarium	ClAg (vide)	Cl ³ Sru 3 ClAg	Poids atom. du samarium
(Cl ₂ Sm, fondu dans un courant de gaz chlorhydrique.)							
1	3,27893	4,13279	0,79339	150,403	5,49102	0,59715	150,408
(Cl ₂ Sm séché à 450° dans un courant de ClH.)							
2	3,08886				5,17381	0,59702	150,854
3	2,96740	3,74054	0,79331	150,375	4,96975	0,59709	150,385
4	3,87834	4,88888	0,79330	150,372	6,49574	0,59706	150,371
5	3,37089	4,24914	0,79331	150,376	5,64562	0,59708	150,380
6	4,40134	5,54798	0,79332	150,380	7,37129	0,59709	150,385
		Moyenne	0,79331	150,376		0,59708	150,375

La valeur moyenne de toutes ces déterminations, 150,38, est inférieure de 0,05 à la valeur internationale admise jusqu'ici, 150,43, reposant sur des analyses de trichlorure de samarium effectuées par STEWARD et JAMES (*J. Amer. Chem. Soc.*

1917, 39, 2605) et par OWENS, BALKBET KREMERS (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, 42, 515). Comme les analyses de ces auteurs avaient porté sur du chlorure fondu, on peut admettre que ce sel était déjà partiellement dissocié, ce qui explique les valeurs élevées trouvées par eux.

Gadolinium. — W. WAHL (*Soc. Sci. Fenn. Comment. physico-math.*, n° 4, 1941, 11, 1) a déterminé, à l'aide d'un spectrographe de masse construit par Mattauch et Herzog, sur une préparation de gadolinium très pure, la composition isotopique de cet élément et a trouvé les valeurs suivantes :

Isotope.....	152	154	155	156	157	158	160
Fréquence...	0,2	2,86	15,61	20,59	16,42	28,45	20,87

Il est arrivé ainsi à un coefficient de condensation égal à $-1,5 \cdot 10^{-4}$ et le facteur de conversion de Smythe, à un poids atomique chimique de 157,18, la valeur actuelle du tableau étant de 156,9.

Ytterbium. — O. HONIGSCHMID et Fr. HIRSCHBOLD-WITTNER (*Z. anorg. u. allg. Chem.*, 1941, 248, 72), ont comparé le trichlorure d'ytterbium anhydre à l'argent. L'oxyde d'ytterbium utilisé comme matière première avait été préparé par Brucki, par réduction électrolytique répétée, et se révéla d'une pureté suffisante pour des mesures de poids atomique, après examen quantitatif roentgenspectroscopique effectué par M^{me} Noddack. On n'y trouva, en effet, comme éléments étrangers, que la terre voisine Lutécium, à une teneur d'au plus 0,04 0/0, ce qui n'élève que de 0,001 le poids atomique brut. La matière première fut précipitée, à plusieurs reprises, à l'état d'hydroxyde et d'oxalate, ce dernier étant chaque fois transformé en oxyde par calcination. Le chlorure fut précipité dans de l'acide chlorhydrique concentré, par passage d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux, à la température de la glace. La déshydratation se fit dans l'acide chlorhydrique gazeux, par chauffage progressif à 450°. Dans les précédentes expériences, les anciens auteurs avaient déjà signalé que la fusion du chlorure s'accompagnait d'une dissociation partielle, aussi n'utilisa-t-on pour les analyses, que du chlorure non fondu. Les mesures avec l'argent se firent à l'aide d'un néphélomètre et par pesée du chlorure d'argent précipité. Toutes les pesées furent ramenées au vide.

Poids atomique de l'ytterbium.

N°	Cl ₃ Yb (vide)	Ag dans le vide	Cl ₃ Yb 3 Ag	Poids atomique de Yb	ClAg (vide)	Cl ₃ Yb 3 ClAg	Poids atomique Yb
1	3,86107				5,94071	0,649984	173,108
2	3,82762				5,88965	0,649889	173,089
8	4,12899	4,78127	0,863576	173,117	6,85269	0,649959	173,119
4	2,58325	2,99157	0,863510	173,095	3,97473	0,649918	173,101
5	2,66672	3,08799	0,863578	173,117	4,10299	0,649946	173,113
6	2,58988	2,99916	0,863535	173,104	3,98478	0,649943	173,112
7	2,06819	2,39519	0,863476	173,085			
8	2,42097	2,80349	0,863556	178,100	3,72495	0,649934	173,106
9	2,08411	2,41356	0,863500	173,092	3,20680	0,649904	173,095
10	1,72464	1,99732	0,863477	173,085	2,65378	0,643881	173,085
11	3,12912	3,62361	0,863537	173,089	4,81490	0,649883	173,086
12	3,92599	4,54636	0,868546	173,107	640,002	0,649932	173,107
13	4,98554	5,77369	0,868493	173,090	7,67151	0,649877	173,083
		Moyenne	0,863526	173,098		0,649916	173,100

W. WAHL (*Naturwiss.*, 1941, 28, 536) a fait une étude du spectre de masse de l'ytterbium et déterminé la fréquence des isotopes de cet élément. Les nouvelles valeurs ainsi obtenues présentent avec celles d'Aston, admises jusqu'ici, une série d'écarts :

Isotope....	168	170	171	172	173	174	176
Fréquence .	(0,06)	4,21	14,26	21,49	17,02	29,58	13,38

D'après ces valeurs, Wahl a calculé un poids atomique chimique égal à 173,02, concordant bien avec la valeur du tableau : 173,04, mais non avec la nouvelle valeur 173,10 mentionnée ci-dessus.

La valeur moyenne, 173,10, est supérieure de 0,06 à celle qu'avaient trouvée O. HONIGSCHMID et H. STRIEBEL (*Z. anorg. u. allg. Chem.*, 1933, 212, 385) en analysant une préparation d'ytterbium isolée par W. Prandtl, mais malheureusement insuffisamment définie. Comme le dérivé de l'ytterbium utilisé pour la détermination récente peut être considéré comme d'une pureté suffisante pour une détermination de poids atomique, il est préférable de choisir cette valeur.

POIDS ATOMIQUES

1942-1943

	Symb.	N° atom.	Poids atomique		Symb.	N° atom.	Poids atomique
Aluminium.	Al	13	26,97	Molybdène...	Mo	42	95,95
Antimoine.	Sb	51	121,76	Néodyme...	Nd	60	144,27
Argent	Ag	47	107,880	Néon.....	Ne	10	20,183
Argon.....	A	18	39,944	Nickel.....	Ni	28	58,69
Arsenic.....	As	33	74,91	Niobium (Colombium)Nb(Cb)		41	98,91
Azote	N	7	14,008	Or.....	Au	79	197,2
Baryum ...	Ba	56	137,36	Osmium	Os	76	190,2
Bismuth...	Bi	83	209,00	Oxygène....	O	8	16,0000
Bore	B	5	10,82	Palladium ..	Pd	46	106,7
Brome	Br	35	79,916	Phosphore ..	P	15	30,98
Cadmium...	Cd	48	112,41	Platine	Pt	78	195,23
Calcium ...	Ca	20	40,08	Plomb	Pb	82	207,21
Carbone ...	C	6	12,010	Potassium...	K	19	39,096
Celtium ...	Ct	72	178,6	Praséodyme.	Pr	59	140,92
Cérium	Ce	58	140,13	Protactinium	Pa	91	231
Césium	Cs	55	132,91	Radium.....	Ra	88	222,05
Chlore	Cl	17	35,457	Radon	Rn	86	222
Chrome ...	Cr	24	52,01	Rhénium....	Re	75	186,31
Cobalt	Co	27	58,94	Rhodium ...	Rh	45	102,91
Cuivre	Cu	29	63,57	Ruthénium ..	Rb	37	85,48
Dysprosium	Dy	66	162,46	Ruthénium ..	Ru	44	101,7
Erbium ...	Er	68	167,2	Samarium ..	Sm	62	150,43
Étain.....	Sn	50	118,70	Scandium...	Sc	21	45,10
Europium ..	Eu	63	152,0	Sélénium ...	Se	34	78,96
Fer	Fe	26	55,85	Silicium.....	Si	14	28,06
Fluor	F	9	19,00	Sodium.....	Na	11	22,997
Gadolinium	Gd	64	156,9	Soufre.....	S	16	32,06
Gallium....	Ga	31	69,72	Strontium ..	Sr	38	87,63
Germanium	Ge	32	72,60	Tantale	Ta	73	180,88
Glucinium :	Gl	4	9,02	Tellure	Te	52	127,61
Hélium	He	2	4,003	Terbium.....	Tb	65	159,2
Holmium' ..	Ho	67	164,94	Thallium ...	Tl	81	204,39
Hydrogène.	H	1	1,0080	Thorium....	Th	90	232,12
Indium'	In	49	114,76	Thulium.....	Tm	69	169,4
Iode.....	I	53	126,92	Titane	Ti	22	47,90
Iridium ...	Ir	77	193,1	Tungstène... W(Tu)		74	183,92
Krypton ..	Kr	36	83,7	Uranium ...	U	92	238,07
Lanthane...	La	57	138,92	Vanadium...	V	23	50,95
Lithium ...	Li	3	6,940	Xénon	Xe	54	131,3
Lutécium...	Lu	71	174,99	Ytterbium ..	Yb	70	173,04
Magnésium.	Mg	12	24,32	Yttrium	Y	39	88,92
Manganèse.	Mn	25	54,93	Zinc	Zn	30	65,38
Mercure ...	Hg	80	200,61	Zirconium ..	Zr	40	91,22

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 31. — Sur la déshydratation des érythréneglycols; par Charles PRÉVOST (1.6.43).

Dès 1928 (1), j'ai signalé que la saponification aqueuse des dibromures :

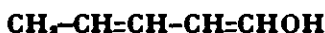


effectuée à l'ébullition par une solution diluée de carbonate de sodium, fournit, à côté de divers diols éthyléniques, une petite quantité d'aldéhyde α -éthylénique (respectivement l'aldéhyde crotonique et le pentène-2 al-1).

Provisoirement, j'expliquai le fait par l'hydrolyse de bromoéthyléniques éventuels tels que :



résultant de l'enlèvement d'une molécule BrH au dibromure; il en résulterait l'énol : commun au penténol-2 al-1 et au pentène-3 al-1.

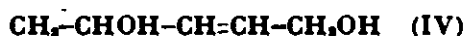


Les expériences qui ont suivi prouvent que cette interprétation ne peut être que partiellement exacte, et probablement entièrement fautive.

Dans le but d'obtenir des quantités importantes de diols éthyléniques, j'ai repris sur de grosses quantités l'hydrolyse du dibromure (II).

Le rendement est acceptable si la liqueur hydrolysante reste alcaline jusqu'à la fin de l'opération. Ayant, dans une expérience, utilisé un léger défaut de carbonate de sodium sur la quantité nécessaire pour neutraliser tout l'acide bromhydrique, j'ai observé les phénomènes suivants : la couche organique lourde, formée par les dibromures, a disparu progressivement et presque complètement; mais brusquement, au moment où la liqueur est devenue acide, elle s'est séparée de nouveau en deux couches, la couche supérieure étant de nature organique.

Cette couche légère était en grande partie constituée d'aldéhyde α -éthylénique, contenant en outre de petites quantités de dérivés bromés, mais pas de glycols; la couche aqueuse ne contenait pas de glycol- γ :



très peu de glycol- α :



Par contre, le rendement en glycol- α :



n'était pas sensiblement diminué.

Il semblait donc que l'origine du penténal était dans la déshydratation des glycols (IV) et (V) sous l'influence des ions H^+ , le glycol (VI) étant plus résistant qu'eux.

J'ai vérifié facilement que les glycols (IV) et (V), d'abord isolés, et même le glycol (VI), mais bien plus lentement, se déshydratent par ébullition avec l'acide sulfurique dilué, et qu'il en résulte, dans les trois cas, un mélange d'aldéhydes riche en pentène-2 al-1.

Les exemples de glycols- γ du type (IV) étaient extrêmement rares jusqu'ici; deux méthodes seulement, l'une et l'autre toutes récentes, permettant de les préparer systématiquement :

1° La semi-hydrogénation des glycols acétyléniques de même type;

2° La fixation directe ou indirecte de deux hydroxyles sur les diènes conjuguées, selon l'une des techniques que j'ai proposées en 1928.

En ce qui concerne leur déshydratation, on savait que le glycol tertiaire :



obtenu par la première méthode, se déshydrate sous l'influence des ions H^+ en tétraméthyldihydrofuranne.

Enfin, je n'ai eu connaissance qu'en 1938 d'un travail de Shepard et Johnson (2), pourtant déjà vieux de cinq ans, qui avaient déshydraté le glycol :



déduit de l'isoprène par la seconde technique, et avaient obtenu l'aldéhyde tigilique. Ce travail m'eût éclairé plus tôt sur le mécanisme de la déshydratation des glycols de ce type; je vais montrer que le problème est en réalité beaucoup plus compliqué.

J'ai observé en effet :

1° Que le glycol (IV), par déshydratation, ne donne pas exclusivement le pentène-2 al-1, mais aussi le pentène-3 al-1, ce dernier pouvant même dominer si l'on prend quelques précautions;

2° Que le glycol (V) conduit au même résultat, et que le glycol (VI) lui-même donne le pentène-2 al-1, ce qui était assez inattendu.

Afin d'éclaircir le mécanisme de la déshydratation, j'ai été amené à étudier quelques autres glycols éthyléniques non bitertiaires; le résultat s'est généralisé.

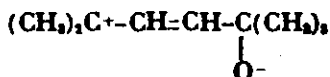
En effet, le butène-2 diol-1.4 se déshydrate en aldéhyde crotonique; le pentène-2 diol-1.4 et ses deux isomères se déshydratent en un mélange de penténals- α et - β ; l'hexène-3 diol-2.5 et l'hexène-4 diol-2.3 se déshydratent en un mélange d'hexène-3 one-2 et d'hexène-3 one-4; enfin le diméthyl-2.3 butène-2 diol-1.4 et le diméthyl-2.3 butène-3 diol-1.2 se déshydratent en un mélange de diméthyl-2.3 butène-2 al-1 et de diméthyl-2.3 butène-3 al-1.

La plupart des aldéhydes et cétones éthyléniques étaient inconnus; j'ai dû les caractériser et les identifier surtout par leurs constantes physiques, qui sont ici le critère le plus sûr de la constitution.

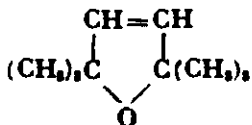
Ces résultats seront exposés en détail dans la partie expérimentale; je vais essayer de les interpréter.

Tous les glycols ayant été déshydratés dans les mêmes conditions expérimentales, il convient d'envisager un mécanisme commun, tout au moins dans la première phase de la réaction.

Il est naturel de voir dans celle-ci le départ simultané de l'hydroxyle le plus mobile avec l'hydrogène de l'autre hydroxyle. Dans le cas d'un glycol bitertiaire, tel que le glycol (VII) l'ion bipolaire qui en résulte :

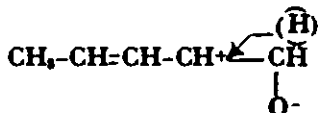


se désactive simplement par formation d'un oxyde interne dihydrofurannique :



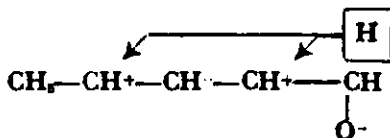
mais c'est le seul cas où la réaction est aussi simple.

Dans le cas d'un glycol du type (V), l'ion bipolaire :



se désactive après la migration d'un atome d'hydrogène selon le schéma indiqué. Il en résulte le pentène-2 al-1.

Mais la présence d'un pôle positif sur le quatrième carbone induit sans doute l'activation de la double liaison voisine, et c'est un ion tétrapolaire :



qui intervient; dès lors, il est possible d'envisager deux migrations d'un atome d'hydrogène conduisant à un rétablissement possible des valences; il en résulte soit le pentène-2 al-1, soit le pentène-3 al-1. D'ailleurs, le milieu réactionnel isomérisant irréversiblement le pentène-3 al-1 en pentène-2 al-1, on peut admettre que le premier aldéhyde prend d'abord seul naissance, puis s'isomérise partiellement en penténol-2 al-1 avant d'avoir pu être éloigné. De fait, le penténal β -éthylénique est d'autant plus abondant que l'aldéhyde est plus rapidement éloigné.

La déshydratation des glycols (IV) et (V) s'explique donc facilement par

qui est une forme anormalement ionisée de



Selon une théorie (métaionie) que nous avons, Kirrmann et moi-même exposée à ce Bulletin, l'ion anormal, sans s'arrêter à la forme énol, se transforme en l'ion normal :

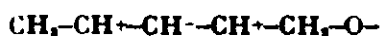


lequel s'ionise complètement en ion pentapolaire normal :

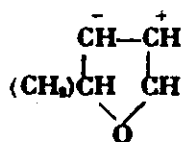


La neutralisation par H^+ de l'un des pôles négatifs portés par les carbones 2 ou 4 conduira à l'un ou l'autre des aldéhydes cherchés.

Il est à remarquer que l'ion quadripolaire

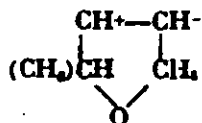


peut très bien se désactiver partiellement en un hydrofurannique activé :



Cette cyclisation reste réversible tant que la double liaison reste activée; si l'on admet que le processus de réarrangement est beaucoup plus rapide que la désactivation de la double liaison, le passage transitoire par cet hydrofurannique activé ne conduira pas à l'hydrofurannique désactivé. Celui-ci ne prendra naissance que si aucun mécanisme de réarrangement n'est possible, c'est-à-dire dans le cas des glycols bitertiaires.

Si l'on tient compte du fait que la dissymétrie de l'hydrofurannique tient à la dissymétrie entre CH_2 et H , que le premier radical est plus négatif que le second, et des lois de la polarité induite, on remarquera que l'hydrofurannique activé est normalement ionisé, alors que la forme conjuguée :



serait anormale, et se métaioniserait spontanément en la forme normalement ionisée.

Or il est facile de voir que l'hydrofurannique anormalement activé est précisément celui qui se formerait à partir du glycol (VI) si l'on admet dès l'origine un mécanisme identique.

Il s'ensuit donc que l'on arrive à un mécanisme unique pour la déshydratation des glycols éthyléniques de tous les types étudiés en considérant comme intermédiaire commun l'hydrofurannique normalement activé; celui-ci évolue soit vers un tétrahydrofurannique (glycols bitertiaires) soit vers un aldéhyde ou une cétone, mais alors les glycols isomères des types (IV, V et VI) doivent conduire au même résultat comme l'expérience l'a montré.

Le problème se complique en série aromatique :

Considérons, par exemple, le glycol



Il n'est plus du tout certain que l'hydroxyle voisin de la double liaison est plus mobile que celui voisin du noyau; en effet les résonnateurs C_6H_5 et $\text{CH}=\text{CH}_2$ sont de forces comparables; c'est même C_6H_5 qui l'emporte.

La déshydratation fera donc apparaître ici l'ion :



qui, par migration du groupe vinyle se transformera en aldéhyde



d'ailleurs cet aldéhyde est instable et s'isomérise en



Par contre, le glycol :



se comportera comme le glycol (VI) et conduira à la cétone :



Ce qui serait tout à fait inattendu dans l'ignorance des résultats ci-dessus, mais devient, dans mon hypothèse explicative, une simple conséquence de ce fait que l'hydroxyle voisin du groupe propényle est plus mobile que l'autre. D'ailleurs, ici, l'obtention de la cétone n'est pas exclusive, une partie du glycol se déshydrate comme son homologue inférieur.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les expériences peuvent être rangées en quatre groupes :

- Préparation des diènes conjugués;
- Passage des diènes conjugués aux diols éthyléniques;
- Déshydratation des diols éthyléniques;
- Identification physique et éventuellement chimique des aldéhydes ou cétones obtenus.

a) La plupart des diènes ont été obtenus par déshydratation d'alcools α -éthyléniques : vinylalcoylcarbinols ou propénylalcoylcarbinols; cette déshydratation est éventuellement accompagnée de transposition. Seul le diméthyl-2.3-butadiène-1.2 a été obtenu par une méthode classique, la déshydratation du pinacol ordinaire en présence de bromhydrate d'aniline.

Voici les points d'ébullition de ces diènes :

Butadiène-1.3	Eb: 5°
Pentadiène-1.3	Eb: 42°
Hexadiène-1.3	Eb: 72°
Hexadiène-2.4	Eb: 82°
Diméthyl-2.3 butadiène-1.3.....	Eb: 65°

b) Le passage aux diols se fait toujours par l'intermédiaire des dibromures, qui sont, dans le cas général, un mélange en équilibre dès les températures moyennes de dibromures- α et - γ .

Mais la saponification peut être directe (eau bicarbonatée vers 80°, avec une bonne agitation) ou indirecte (on fait agir l'acétate de sodium soit en milieu acétique, soit en milieu hydroalcoolique, puis on saponifie les acétines obtenues par la baryte).

De toute façon on est ramené au problème délicat de séparer les glycols très solubles dans l'eau de leur solution aqueuse très riche en sels métalliques; on y arrive par concentrations et cristallisations successives, que l'on rend plus complètes par additions d'alcool; on distille enfin le résidu pauvre en sels métalliques dans un bon vide. Cette dernière opération, avec la difficulté de se procurer les diènes convenables, limite la généralité de la méthode, car les glycols ne sont pas très stables vis-à-vis de la chaleur, et j'ai dû me limiter aux glycols en $C \leq 6$.

Au point de vue qualitatif, la saponification directe et la saponification indirecte conduisent à un mélange des mêmes glycols, dans le cas le plus dissymétrique les deux glycols- α et le glycol- γ possibles.

Mais la saponification directe donne toujours les deux glycols- α , et surtout le plus volatil d'entre eux, avec un bien meilleur rendement que la saponification indirecte; dans le cas du bromure de butadiène, la saponification indirecte fournit presque exclusivement le diol- γ .

De toute façon la séparation des glycols isomères nécessite une rectification soignée, mais qui n'offre pas de difficultés insurmontables.

Voici les constantes des différents diols préparés :

	Eb.	sous mm	n_D^{20}	T^*	d_4^{20}	R. M.	
						Tr.	Calc.
I. Butène-2 diol-1.4 (F. 25°).....	131°,5	12	1,4772	21°	1,0699	28,25	28,24
II. Butène 3 diol-1.2.....	94	12	1,4628	21	1,0469	23,13	23,24
III. Pentène-2 diol-1.4.....	127	11,5	1,4736	19	1,0249	29,95	27,87
IV. Pentène-3 diol-1.2.....	107	11,5	1,4650	19	1,0118	27,87	27,87
V. Pentène-1 diol-3.4.....	90	11,5	1,4584	19	1,0081	27,63	27,87
VI. Hexène-3 diol-2.4.....	121	13	1,4662	19	0,9860	32,59	32,36
VII. Hexène-4 diol-2.3.....	102,5	13	1,4617	19	0,9817	32,47	32,38
VIII. Hexène-2 diol-1.4.....	141	11	1,4701	20	0,9920	32,59	32,38
IX. Hexène-3 diol-1.2.....	123	11	1,4680	20	0,9880	32,56	32,38
X. Hexène-1 diol-8.4.....	108	11	1,4620	20	0,9825	32,47	32,38
XI. Diméthyl-2.3 butène-3 diol-1.2...	110	11	1,4650	21	1,0000	32,17	32,38
XII. Diméthyl-2.8 butène-2 diol-1.4...	189	11	1,4911	21	1,0393	82,33	32,38

(cis liquide trans F. 81°).

Tous ces glycols paraissent incristallisables, sauf le premier dont les cristaux refondent à 25°; enfin le dernier cristallise partiellement, les cristaux purifiés refondant à 81°. Il semble que l'on soit en présence de deux isomères géométriques, car le solide surfondu a exactement les mêmes constantes physiques que la partie incristallisable.

Voici, de plus, les constantes des acétines des deux glycols dérivés du diméthylbutadiène, et qui n'avaient pas encore été préparées :

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-C}=\text{C-CH}_2\text{-OCOCH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$			
Eb. 131° sous 13 mm.	$n_D^{25} = 1,4538$	$d_4^{25} = 1,0505$	R.M. = 51,52	Th : 51,47
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-C(OCOCH}_3\text{)-C=CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$			
Eb. 105° sous 13 mm	$n_D^{25} = 1,4468$	$d_4^{25} = 0,9849$	R. M. = 51,42	Th : 51,47

Enfin, la première acétine, mélange d'isomères *cis* et *trans*, cristallise partiellement par refroidissement, et les cristaux purifiés (forme *trans*?) refondent à 37°,5. Les constantes du liquide résiduel sont à peine modifiées, ce qui indique que les isomères *cis* et *trans* ont très sensiblement les mêmes constantes.

Le rendement global en diols est à peu près le même dans la saponification directe que dans la saponification indirecte : 55 à 75 0/0. Il est cependant plus mauvais dans le cas des dibromures d'hexadiène-1.3 et n'atteint alors que 30 à 35 0/0; cette déficience est surtout due à une altération des produits à la distillation; ce sont eux qui ont les points d'ébullition les plus élevés.

Voici un ordre de grandeur des rendements relatifs :

1° Saponification directe.

Bromures de butadiène-1.8	I/II	=	45/55
Bromures de pentadiène-1.3	III/IV/V	=	60/30/10
Bromures d'hexadiène-2.4	VI/VII	=	50/50
Bromures d'hexadiène-1.3	VIII/IX/X	=	70/25/5
Bromures de diméthylbutadiène	XI/XII	=	5/95

2° Saponification indirecte.

Bromures de butadiène-1.3	I/II	=	98/2
Bromures de pentadiène-1.3	III/IV/V	=	75/24/1
Bromures d'hexadiène-2.4	VI/VII	=	80/20
Bromures d'hexadiène-1.3	VIII/IX/X	=	80/20/
Bromures de diméthylbutadiène	XI/XII	=	75/25

On voit que l'emploi simultané des deux modes de saponification rend plus facile l'obtention de tous les glycols possibles;

c) La déshydratation catalytique des diols a été effectuée par la technique suivante : dans un appareil distillatoire, alimenté par une ampoule à brome, on porte à l'ébullition une assez grande quantité d'eau contenant, selon les cas, 1, 5, 10 ou 25 0/0 d'acide sulfurique, ou, mieux, une quantité équivalente d'acide phosphorique.

On laisse alors tomber goutte à goutte le glycol, de façon à ce que l'eau, en distillant, entraîne aussi rapidement que possible l'aldéhyde ou la cétone formés.

Il est à remarquer que pour les glycols III, IV, VI, VII, VIII, IX, XI, XII, la déshydratation est presque instantanée, même avec l'acide à 1 0/0. Au contraire, le glycol I exige l'acide à 5 ou 10 0/0; le glycol II, et surtout le glycol V sont très difficiles à déshydrater. Il est nécessaire, pour ce dernier, de maintenir pendant 50 heures l'ébullition avec l'acide à 25 0/0. Le glycol X, obtenu en quantité minime a été déshydraté; il le fait très lentement, mais aucune mesure, même grossière, n'a pu être faite.

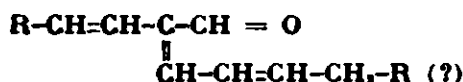
Lorsque le glycol se déshydrate facilement, le distillat est hétérogène, on en sépare la couche surnageante, puis on distille de nouveau la partie aqueuse pour entraîner par azéotropie l'aldéhyde ou la cétone qui reste en solution; on recommence au besoin de nouveau cette séparation.

Dans le cas des glycols difficilement déshydratables, le distillat est homogène, mais en le rectifiant de nouveau, on recueille, en tête, un distillat hétérogène que l'on traite comme dans le cas précédent.

De toute façon l'aldéhyde ou la cétone dissolvent pas mal d'eau et il importe de faire séjourner longuement la partie organique sur le chlorure de calcium anhydre.

On rectifie alors les aldéhydes, soit sous la pression atmosphérique, soit sous le vide de la trompe à eau, soit, mieux, sous une pression de 65 mm. de mercure

Le produit organique est complexe. Il comprend, dans presque tous les cas, une fraction prépondérante formée d'aldéhydes et de cétones à même condensation en carbone que le glycol de départ, et une partie moins abondante semblant contenir des produits de condensation double, qui semblent provenir de la crotonisation des premiers produits; leur couleur jaune, indice de doubles liaisons conjuguées croisées, fait pressentir la crotonisation entre aldéhyde α -éthylénique et aldéhyde β -éthylénique :



et, de fait, ces produits supérieurs n'existent pas dans la déshydratation des glycols XI et XII, où une telle crotonisation est impossible. Toutefois, la preuve n'a pu être apportée, faute de pouvoir extraire des composés définis. Je les négligerai tout au moins provisoirement.

Comme je l'ai fait remarquer dans la partie théorique, les aldéhydes β -éthyléniques font défaut chaque fois que la déshydratation est très pénible : on peut supposer que leur transformation en isomères α -éthyléniques est totale sous l'influence d'un acide trop concentré; de fait, j'ai montré que, dans ces conditions, l'isomérisation est réelle et rapide.

Voici donc les résultats :

Les glycols I et II ont fourni uniquement l'aldéhyde crotonique, à l'exclusion de l'aldéhyde vinylacétique encore inconnu aujourd'hui.

Les glycols III et IV conduisent à un mélange de penténals α et β , le premier prédominant, surtout avec le glycol III, si l'on s'entoure des précautions nécessaires (élimination rapide et rectification sous pression semi-réduite).

Le glycol V n'a fourni que le pentéanal- α .

Les glycols VI et VII fournissent en grande majorité des cétones. Il est extrêmement difficile de séparer les cétones α et β -éthyléniques, d'autant plus qu'elles sont légèrement souillées d'aldéhydes, provenant de traces d'hexadiène-1.3 dans l'hexadiène-2.4 générateur, et aussi sans doute d'un aldéhyde ramifié :



dont la présence est rendue très probable par le fait que j'ai pu extraire une par-nitrophénylhydrazone isomère et probablement identique à celle de cet aldéhyde (F. 137°); mais s'il s'agit de traces d'impuretés gênant considérablement la rectification, il n'en est pas moins vrai que les constituants principaux sont les cétones α et β -éthyléniques.

Dans le cas des glycols VIII, IX et X, je n'ai réussi, faute de matière, à isoler que l'hexénal- α à l'état pur, mais la présence de son isomère β est certaine; les constantes de la fraction qui contiendrait l'hexénal- β sont bien celles prévisibles pour cet aldéhyde.

Enfin les deux derniers glycols, et, pour le second les formes *cis* et *trans* se déshydratent absolument de la même manière et fournissent des quantités sensiblement équivalentes d'aldéhydes α et β -éthyléniques. C'est là le seul exemple actuellement connu d'aldéhyde β -éthylénique possédant une double liaison en bout de chaîne.

La plupart des aldéhydes (et cétones) α -éthyléniques, et la totalité des aldéhydes β -éthyléniques rencontrés étaient inconnus; la seule considération de leurs constantes physiques fournissait déjà une preuve presque suffisante de leur identité; en effet les aldéhydes et cétones α -éthyléniques présentent une conjugaison qui, d'une part, élève notablement le point d'ébullition, d'autre part amène une exaltation de la réfraction moléculaire de une unité environ; on le constate facilement sur le tableau suivant où les R. M. des aldéhydes et cétones α -éthyléniques sont marquées d'un astérisque.

	Eb.		n_D^{20}	T°	d_4^{20}	R. M.		F. Semi-carbone
	65 mm	760 mm				Tr.	Calc.	
Ald. crotonique.....		102	1,4436	15	0,8575	21,65*	20,22	184
Pentène-3 al-1.....	39	106	1,4209	21	0,8532	24,96	24,84	123
Pentène-2 al-1.....	56	124	1,4439	21	0,8532	26,15*	24,84	179
Hexène-2 al-1.....	80	146	1,4480	17	0,8610	30,48*	29,45	179
Hexène-4 one-2.....		127	1,4300	16	0,8520	29,64	29,45	145
Hexène-3 one-2.....		140	1,4400	16	0,8540	30,25*	29,45	198
Diméthyl-2.3 butène-3 al-1.....	43,5	107	1,4200	23	0,8401	29,52	29,45	137
Diméthyl-2.3 butène-2 al-1.....	81	146	1,4686	23	0,8980	30,37	29,45	271
Hexène-3 al-1 (?).....	60	127	1,4290	17	0,8595	29,58*	29,45	140

Les aldéhydes β -éthyléniques rencontrés colorent le réactif de Schiff en rose violacé, comme les aldéhydes saturés; leurs isomères α -éthyléniques colorent, au contraire, le réactif de Schiff en bleu; les cétones sont sans action sur ce réactif.

Dans le cas des penténals α et β , obtenus avec une abondance relative, j'ai établi les structures par une étude chimique plus poussée.

Tout d'abord, j'ai montré que la portion bouillant au-dessous de 130° dans la déshydratation des glycols III et IV ne contient pas autre chose que les penténals α et β . Ceci est rendu relativement facile par le fait que les deux penténals ont sensiblement même densité, mais des indices de réfraction nettement différents.

Or la distillation fractionnée montre que la densité des diverses fractions recueillies entre 106° et 124° est à peu près rigoureusement constante alors que l'indice croît linéairement avec le point d'ébullition. Or les cétones isomères que l'on pourrait prévoir sont connues; l'une d'elles aurait un point d'ébullition intermédiaire entre ceux des deux penténals, et un indice plus faible.

Pour établir la constitution de chacun d'eux, j'ai montré que l'hydrogénation au platine conduit à l'aldéhyde saturé linéaire, le pentenal, $E_b: 103,5^\circ d_{17} = 0,8186$, $n_D^{17} = 1,3969$. R. M. = 25,30 (25,30) Semicarbazone F. 108° , oxime F. 51° . Il s'ensuit que la constitution de ces aldéhydes est linéaire. Pour trouver la place de la double liaison, j'ai effectué la condensation magnésienne $R-CHO + CH_3MgBr$ de façon à obtenir des alcools secondaires.

En principe, le pentenal- α doit conduire à un alcool α -éthylénique, et le pentenal- β à un alcool β -éthylénique.

Les alcools obtenus ont les constantes suivantes :

$CH_3-CH-CH-CH_2-CHOH-CH_3$, $E_b=187,5^\circ D_{17} = 0,8405$ $n_D^{18} = 1,4361$. R. M. = 31,11. $T_h = 30,97$.

$CH_3-CH_2-CH-CH-CHOH-CH_3$, $E_b = 139^\circ D_{17} = 0,8367$ $n_D^{18} = 1,4350$ R. M. = 31,21. $T_h = 30,97$.

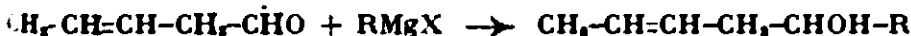
On voit que ces deux alcools pourraient être aisément confondus. Les spectres Raman que j'ai déterminés montrent que les raies éthyléniques et les principales raies fortes sont presque en coïncidence rigoureuse; par contre l'ensemble des deux spectres est assez différent pour que l'on ne puisse douter de la non-identité.

Enfin, une propriété chimique bien caractéristique permet de distinguer les alcools α -éthyléniques des alcools β -éthyléniques: en passant sur alumine à 300° , les premiers se déshydratent et les seconds se coupent.

J'ai constaté que l'alcool provenant du pentanol- α se déshydrate, dans ces conditions, en un mélange d'hexadiènes, tandis que celui dérivant du pentanol- β se scinde en aldéhyde éthylrique et butène-2; ces deux produits ont été bien caractérisés.

Les constitutions proposées pour les penténals sont donc confirmées.

REMARQUE. — La suite des deux réactions :



constitue une nouvelle synthèse générale des aldéhydes; elle deviendrait pratique si le pentenal- β devenait plus abordable.

(1) PRÉVOST, *Ann. chim. Phys.*, 1928 [10] 10, 113-181. — (2) SHEPARD et JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 4385.

N° 32. — Sur la déshydratation des glycols éthyléniques en série aromatique; par MM. Charles PRÉVOST et Henri ROBERT (1.1.43).

Rappelons les résultats de ce travail, déjà exposés dans l'article précédent de l'un de nous :

Le phényl-vinyl-glycol $C_6H_5-CHOH-CHOH-CH=CH_2$ se déshydrate en aldéhyde $CH_2=C(C_6H_5)-CHO$, transposé en $CH_3-CH=C(C_6H_5)-CHO$.

Le phénylpropénylglycol $C_6H_5-CHOH-CHOH-CH=CH-CH_3$ donne au contraire principalement la cétone $C_6H_5-CH=CH-CH_2-CO-CH_3$, avec environ 10 0/0 seulement de l'aldéhyde $C_6H_5-CH=C(C_6H_5)-CHO$, correspondant au produit de déshydratation de l'homologue inférieur.

Le styrylglycol : $C_6H_5-CH=CH-CHOH-CH_2OH$ conduit à l'aldéhyde phényl-trotonique : $C_6H_5-CH_2-CH=CH-CHO$.

Ces résultats sont faciles à interpréter, comme on l'a montré, en supposant le passage par un ion tétrapolaire qui, s'il est du type anormal, est remanié par métalation. On en déduit une classification des « pouvoirs résonateurs » (capacités initiales des anciennes théories) des radicaux envisagés :

Propényle > Phényle > Vinylé.

ceux de propényle et de phényle étant très voisins puisque l'on obtient un mélange des deux oxodérivés possibles, en proportion d'ailleurs fort inégales.

On trouvera ci-dessous la description des circonstances qui s'opposent à l'obtention des glycols du type :



à partir des dibromures des carbures $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-R$ dont nous avons déterminé la constitution, soit : $C_6H_5-CH=CH-CHBr-CHBr-R$.

En effet, on passe déjà péniblement de ce dibromure à une diacétine, mais celle-ci ne peut être isolée et se décompose facilement en acétate d'énol :



dont nous avons étudié la structure et les propriétés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Phényl-vinyl-glycol. — Il a été préparé selon la technique de M. Wiemann (1), par condensation réductrice d'acroléine et d'aldéhyde benzolique en solution hydro-alcoolique en présence de zinc et d'acide acétique. (Fréquence Raman aromatique et éthylénique : 1603, 1643.)

La déshydratation a été effectuée par la méthode générale exposée dans l'article précédent, le déshydratant étant une solution aqueuse d'acide sulfurique de 2 à 5 0/0. Elle demande 24 heures environ, à l'ébullition; l'aldéhyde libéré est entraîné lentement à la vapeur d'eau; 30 à 40 0/0 du glycol traité sont transformés en résines dont plus rien n'est entraînable à la vapeur. Le produit de la déshydratation est l'aldéhyde $CH_2=CH-C(C_6H_5)CHO$ déjà connu (semicarbazone $F = 201^\circ$); R. M. : 45,06 (Th. 44,32). Exal. : 0,74 ($n_D^{18} = 1,5586$, $d_4^{18} = 1,0452$). L'absorption dans le visible n'a pas permis la détermination du spectre Raman.

Phényl-propényl-glycol. — On le prépare comme le précédent en remplaçant l'acroléine par l'aldéhyde crotonique; mêmes circonstances et même rendement dans la déshydratation; on sépare péniblement deux produits :

Produit de tête (10 0/0) $Eb_{11} = 125^\circ-127^\circ$.

$n_D^{16} = 1,5524$ $d_4^{16} = 1,022$. Avec la formule brute $C_{11}H_{10}O$ on trouve :

R. M. = 49,98 et on calcule : R. M. th. = 48,94. Exal. : 1,04.

Ce produit est l'homologue de l'aldéhyde étudié plus haut : c'est-à-dire :



en effet, hydrogéné, il donne un aldéhyde dont la semi-carbazone fond à 115° (nickel Raney à froid). Oxydé, il donne un acide fondant à 118° . Ces faits correspondent à la formule proposée que confirme le spectre Raman : raie benzénique : 1598; raies éthyléniques : 1612 et 1626; raie de carbonyle : 1670-1696 (bande).

Produit de queue (90 0/0). $Eb_{11} = 137^\circ-138^\circ$. $F = 26^\circ,5$. Incolore.

C'est la cétone : $C_6H_5-CH=CH-CH_2-CO-CH_3$.

Ceci est d'abord confirmé par le spectre Raman : raie benzénique : 1595; raie éthylénique : 1649; raie cétonique : 1710. Le carbonyle n'est donc pas conjugué d'une double liaison.

La R. M. présente l'exaltation styrolénique :

$n_D^{10} = 1,5613$; $d_4^{10} = 1,021$. R. M. tr. : 50,75; R. M. th. : 48,94. Exal. : 1,8.

La semicarbazone fond à 160° .

Le squelette a été déterminé par hydrogénation ménagée au nickel de Raney. On obtient la cétone $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, dont la semicarbazone fond à 127° (2), et que l'hypobromite de sodium dégrade en l'acide phénylbutyrique $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CO.OH$ fondant à 51° .

Décomposition thermique des diacétines correspondant au dibromure de phénylbutadiène. — *Acétine d'énol α -éthylénique.* — On prépare d'abord l'alcool $C_6H_5-CH=CH-CHOH-CH_3$, par action de l'aldéhyde cinnamique sur le bromure de méthylmagnésium; cet alcool, ordinairement décrit comme liquide, fond en réalité à $31^\circ,5$. On le déshydrate sur ponce bisulfatée vers 160° , en opérant sous vide en phase gazeuse; le rendement atteint parfois 90 0/0 et se montre bien supérieur à celui des méthodes classiques et de celles que nous avons d'abord essayées.

Au phénylbutadiène, on ajoute à froid, en solution chlorocarbonique 2 atomes de brome par molécule; il en résulte le dibromure solide :

$C_6H_5-CH=CH-CHBr-CH_2Br$, fondant à $89^\circ-89^\circ,5$, dont la constitution est révélée par le spectre Raman, dont les principales fréquences : 1598, 1628, 1646 indiquent une structure styrolénique.

On passe du dibromure aux diacétines par l'action de l'acétate de sodium anhydre en milieu acétique; l'un des halogènes subit rapidement la double décomposition

presque à froid, mais le second n'agit plus que très lentement et à l'ébullition de l'acide acétique, le produit brunit alors fortement.

Même sous une pression inférieure à 2 mm. de mercure, la distillation des diacétines ne peut être réalisée sans décomposition partielle; nous avons préféré rendre cette décomposition plus complète, afin de pouvoir isoler le produit qui en résulte; celui-ci semble répondre à la formule :



Il bout à 135°-137° sous 0,5-0,6 mm.; son spectre Raman présente les fréquences fondamentales : 1595, 1615, 1648, qui impliquent une double conjugaison (l'ensemble du spectre est d'ailleurs très voisin de celui du phénylbutadiène) $n_D^{20} = 1,6088$; $d_4^{20} = 1,084$; R. M. tr. : 60,0; R. M. th. : 54,72; Exal. : 5,3.

Cette exaltation implique également une double conjugaison.

Les arguments chimiques pour cette structure sont les suivants :

1° L'acétate se condense à l'anhydride maléique comme les diènes conjugués;
2° Par hydrogénation au nickel Raney, il fixe 4 H et donne l'acétate du phényl-4-butanol-1, d'où l'on passe par saponification à l'alcool, caractérisé par sa phényluréthane fondant à 53°;

3° L'acide sulfurique dilué à l'ébullition l'hydrolyse en l'aldéhyde α -éthylénique $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CHO}$ (semicarbazone fondant à 210°). Cet aldéhyde colore le Schiff en bleu violacé, ce qui indique une structure α -éthylénique, en contradiction avec la formule donnée par M. Meyer (3), qui en fait un aldéhyde β -éthylénique. La forte coloration jaune a interdit la spectrographie Raman.

Essais à partir de l'homologue supérieur. — Le phényl-1-pentadiène-1.3 est plus facile à préparer que le phénylbutadiène et nous avons vérifié par spectrographie Raman (fréquences 1596, 1618, 1644) que le dibromure est :



Mais n'ayant pu distiller ni les acétines, ni les glycols, nous avons renoncé à leur étude.

Styrylgycol. — Le styrylgycol : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CHOH-CH}_2\text{OH}$ s'obtient en fixant à basse température de l'acide perbenzoïque en solution chloroformique sur le phénylbutadiène et en saponifiant l'éther benzoïque obtenu par la soude alcoolique; il fond à 74°.

Le produit de sa déshydratation catalytique s'identifie à l'aldéhyde obtenu par hydrolyse de l'acétate d'énol (identification par le point de fusion du mélange des semicarbazones).

REMARQUE. — L'obtention d'acétate d'énol dans l'action de l'acétate de sodium sur un dibromure de diène n'est pas un fait isolé. L'un de nous avait rencontré le fait dans l'étude des dibromures d'hexadiène-1.3, mais il n'avait pas été possible alors d'isoler l'acétate à l'état de pureté; toutefois il avait été établi que l'acide sulfurique dilué à 100° l'hydrolyse en hexène-2 al-1, tout comme dans l'exemple ci-dessus.

(1) WIEMANN, Thèse, Paris, 1935. — (2) LÉVY et SFIRAS, *Comp. rend.*, 1927, 184, 1335. — (3) MEYER, *Comp. rend.*, 1937, 204, 508.

N° 33. — Sur les sulfamides-amidines. — II. Parasulfamido-benzamidines substituées dans le groupement amidine; par R. DELARY, J. V. HARISPE et S. H. RENARD (5.6.1943).

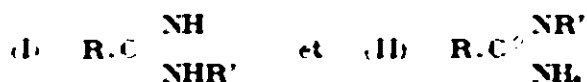
Préparation et propriétés de quelques parasulfamido-benzamidines où les atomes d'hydrogène du groupement amidine sont remplacés par un, deux ou trois radicaux aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques.

Il apparaît d'abord que la présence, en para, du groupe sulfonamide a pour effet de stabiliser la fonction amidine au point d'annuler pratiquement sa vitesse d'hydrolyse à froid.

En outre, l'expérience a montré une notable différence dans le comportement, vis-à-vis de l'ester iminobenzoïque, des amines primaires cycliques et acycliques. Alors que celles-ci fournissent uniquement : à froid, l'amidine monosubstituée et, à chaud la bisubstituée, les arylamines réagissent d'une façon plus complexe et l'on observe simultanément la naissance de l'imino-ester substitué et celle des amidines mono, bi et parfois trisubstituées.

Dans un précédent mémoire (1) nous avons exposé la préparation et les propriétés de la *parasulfamido-benzamidine* $(\text{SO}_2\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ et de l'*imino-ester* correspondant. Le présent travail a pour but de décrire quelques dérivés obtenus en substituant aux atomes d'hydrogène du groupement amidine : un, deux ou trois radicaux aliphatiques aromatiques ou hétérocycliques.

A ce propos, signalons tout d'abord le problème particulier soulevé par l'éventuelle isomérisie de ces dérivés. Dans une amidine monosubstituée le substituant peut être lié, soit à l'azote aminé, soit à l'azote iminé. On a donc théoriquement deux isomères :



De même, une amidine disubstituée pourra présenter la forme non-symétrique :



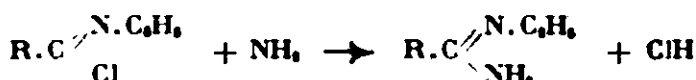
ou l'une des deux formes symétriques :



Des isomérisies analogues pourront se présenter chez les amidines trisubstituées.

L'expérience montre qu'effectivement les formes symétrique et non symétrique des amides disubstituées diffèrent par leurs réactions et leurs modes de formation. C'est ainsi que selon BERNTHSEN (2) l'hydrolyse chlorhydrique des amidines symétriques (IV, V) mène aux amides monosubstitués correspondants tandis qu'on aboutit à l'amide disubstitué à partir de l'amidine non-symétrique (III).

Il est plus délicat de lever l'incertitude entre les constitutions (I) et (II) des amidines monosubstituées (ou entre (IV) et (V) pour les disubstituées symétriques). Selon le mode de préparation, on a tendance à assigner l'une ou l'autre structure au produit obtenu. C'est ainsi qu'en partant des imino-chlorures :



Bernthsen supposait logiquement la fixation du radical phényle à l'azote doublement lié. Lossen (3), utilisant la même réaction, aboutissait à une conclusion identique, tandis que Pinner (4) qui partait des imino-esters :



adoptait la formule (I) qu'établit par ailleurs Lottermoser (5).

Von Pechmann (6), enfin, remarquant que, quel que soit le procédé mis en œuvre, on a toujours la même amidine, admit le premier la tautomérie de ces substances :



Pour notre part, nous n'avons jamais obtenu qu'une amidine monosubstituée. Il nous semble toutefois que si cette tautomérie est la règle générale, il peut y avoir parfois une véritable desmotropie, aboutissant dans le cas de substituants favorables à deux formes stables telles que les N-phényl N'-phénylamino-benzamidines de von Pechmann :



Il serait intéressant de contrôler par des déterminations physiques (spectres d'absorption, par exemple) les résultats obtenus par une voie purement chimique. Quoiqu'il en soit, nous écrirons indifféremment au cours de cet exposé, $RC(NH_2) = NR'$ ou $RC(NHR') = NH$, étant bien entendu que nous admettons la coexistence de la forme non mentionnée.

. . .

Des multiples modes de formation des amidines, nous n'avons pratiquement utilisé que l'action des amines sur un chlorhydrate d'imino-ester (8) :



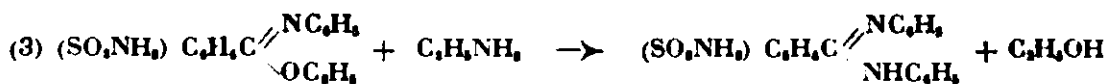
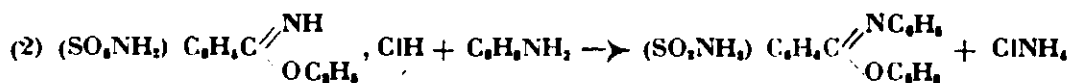
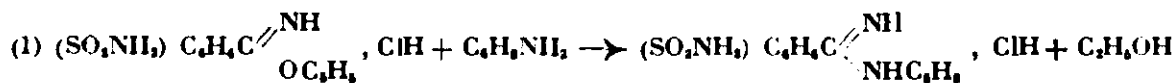
Nous avons généralement obtenu de très bons résultats, les rendements étant pratiquement théoriques en série grasse. Un essai sur les thioiminoesters n'a pas été encourageant, comme on le verra plus loin.

Nous avons toutefois essayé sur le nitrile *p*-sulfamidobenzolique l'action directe des amines, soit à l'ébullition, soit en présence de sodium, à l'abri de toute humidité. Il n'y a aucune réaction et une trace d'eau hydrolyse le nitrile en acide. En tube scellé, le nitrile ne réagit pas à 240° sur l'aniline libre. A cette température, en présence de chlorhydrate d'aniline, son groupement sulfamide est détruit avec libération d'acide sulfhydrique et formation, aux dépens de l'alcool de dilution, de sulfure d'éthyle; à 180°-200°, il n'y a pas réaction, et seulement début de destruction.

C'est également sans succès que nous avons traité l'amidine libre ou argentique par l'iodure d'éthyle ou l'iodobenzène. L'amidine ne nous a servi de point de départ que pour la synthèse d'un dérivé azolique.

Ajoutons enfin que le chlorhydrate d'imino-ester réagit à 0°, à 100° ou à des températures intermédiaires, par contact direct ou au sein de différents milieux de dilution, chacune de ces conditions ayant son influence propre sur le cours de la réaction. C'est ainsi qu'à la température ordinaire, les amines grasses conduisent à l'amidine monosubstituée, et à la disubstituée à température plus élevée.

L'action des arylamines est plus complexe; on peut la représenter par les équations :



On voit donc que selon les conditions, il peut se former le *chlorhydrate* de la *base monophénylée*, l'*iminoester phénylé* ou la *base diphénylée libre*. La réaction varie selon que l'on opère avec un milieu de dilution ou par contact direct, à froid ou à chaud, et selon les proportions de réactifs ou selon le temps de réaction. En résumé, il n'y a pas de réaction dans l'éther, ni le benzène. Dans l'eau et le méthanol, il se forme l'iminoester phénylé. Dans l'éthanol, il peut se former, selon les conditions, les trois composés.

Par contact direct, il se forme toujours de l'iminoester phénylé mais la proportion vis-à-vis des amidines simultanément formées est d'autant plus faible que l'excès d'aniline est plus grand. A 0° et 100°, il se forme de plus l'amidine monophénylée; à la température ordinaire et jusque vers 40° l'amidine diphénylée; aux températures intermédiaires, le mélange des deux amidines. Enfin, la prolongation du temps de contact augmente la quantité d'amidine formée.

. . .

Du point de vue chimique enfin, nous avons constaté que des composés à fonction amidine se forment très bien au sein de l'eau, ce qui est contraire aux données des différents auteurs que nous avons consultés; tout au moins pour les composés ne comportant que cette seule fonction. La présence du groupe sulfamido dans la série des dérivés que nous avons préparés renforce donc la stabilité du groupement amidine, si facilement hydrolysable en général. En effet, par ébullition dans l'eau, l'hydrolyse n'est pas rapide; et, à l'inverse, si elle a lieu, elle ne s'arrête pas au stade amide, mais va jusqu'à l'acide *p*-sulfamidobenzolique. Au contraire, l'hydrolyse ménagée du chlorhydrate du dérivé diéthylé non symétrique nous a conduits non à un amide substitué, mais à l'iminoester libre isomère. Nous avons ainsi obtenu, en milieu aqueux, les amidines méthylée, diéthylée symétrique et l'iminoester phénylé.

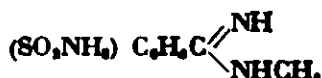
PARTIE EXPÉRIMENTALE.

DÉRIVÉS DES AMINES ACYCLIQUES. — Nous avons condensé le *p*-sulfamido-imino-benzoate d'éthyle avec les amines suivantes en solution dans l'alcool absolu : méthylamine, éthylamine, propylamine, hydroxylamine, allylamine, diéthylamine, éthylène-diamine et benzylamine.

Pour obtenir les amidines monosubstituées, non souillées de dérivés disubstitués (souvent très difficiles à séparer), il faut éviter tout échauffement. C'est dans ce but que nous avons dilué plus ou moins les amines dans de l'alcool absolu et que nous

avons généralement opéré à la température de la glace fondante. Les dérivés ont tous été obtenus en cristaux blancs, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, et à saveur très amère.

p-sulfamido-N-méthylbenzamidine.



Un g de chlorhydrate d'iminoester finement pulvérisé est dissous dans deux à trois cm³ d'une solution glacée de une partie de méthylamine anhydre et de deux parties d'alcool absolu. La cristallisation se fait en quelques minutes. Après repos de quelques heures à 0°, on essore et recristallise le chlorhydrate brut :

— soit dans l'alcool absolu, puis addition de deux volumes d'éther sec. On obtient alors le chlorhydrate $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, ClH en fines aiguilles transparentes, F. 254°-255°, solubles dans l'eau, l'éthanol, insolubles dans l'éther;

— soit dans l'eau bouillante; on laisse évaporer lentement, à la température ordinaire, dans le vide sulfurique. Dans ces conditions, on obtient la base libre en aiguilles blanc-crème, groupées en oursins, fusibles à 249°. Très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther; la saveur en est très amère.

Analyse :

Trouvé N	19,98 et 19,65	Calculé N	19,72
Trouvé C	44,89 et 45,14	Calculé C	45,08
Trouvé H	5,44 et 4,89	Calculé H	5,20

Remarque. — On peut tout aussi bien préparer cette base en traitant le chlorhydrate de *p*-sulfamidoiminobenzoate d'éthyle par une solution aqueuse de méthylamine; le rendement n'est alors que de 50 0/0.

On a préparé exactement dans les mêmes conditions :

Le chlorhydrate de p-sulfamido-N-éthylbenzamidine.



Analyse :

Trouvé N	15,60 et 15,96	Calculé N	15,93.
----------	----------------	-----------	--------

La base libre est incristallisable.

Le chlorhydrate de p-sulfamido-N-propylbenzamidine.



Analyse :

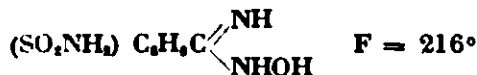
Trouvé N	14,92 et 15,15	Calculé N	15,13.
----------	----------------	-----------	--------

Ce sel donne un dihydrate fusible à 184°.

Analyse :

Trouvé N	13,31 et 13,35	Calculé N	13,40.
----------	----------------	-----------	--------

La p-sulfamido-N-hydroxybenzamidine.



Analyse :

Trouvé N	18,91 et 19,07	Calculé N	19,1.
----------	----------------	-----------	-------

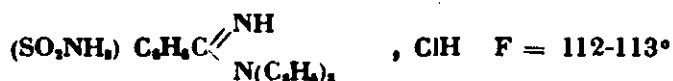
Le chlorhydrate de p-sulfamido-N-allylbenzamidine.



Analyse :

Trouvé N	15,07 et 15,36	Calculé N	15,27.
----------	----------------	-----------	--------

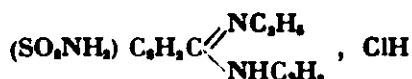
Le chlorhydrate de p-sulfamido-N-diéthylbenzamidine non-symétrique.



Par action sur le chlorhydrate d'iminoester d'une solution de diéthylamine dans l'alcool absolu. Après prise en masse, on essore *rapidement*, redissout dans l'alcool rigoureusement absolu et reprécipite par l'éther anhydre. Ce composé est extrêmement hygroscopique, et par suite, si instable que nous n'avons pu l'analyser; par absorption d'eau, il se transforme en *p*-sulfamidolminobenzoate d'éthyle:



Chlorhydrate de p-sulfamido-N,N'-diéthylbenzamidine symétrique.

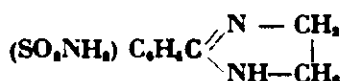


obtenu d'une façon tout à fait analogue, mais en faisant bouillir le chlorhydrate d'iminoester une heure, avec la solution alcoolique d'éthylamine. F. 231°-232°.

Analyse :

Trouvé N 14,04 et 14,49 Calculé N 14,37.

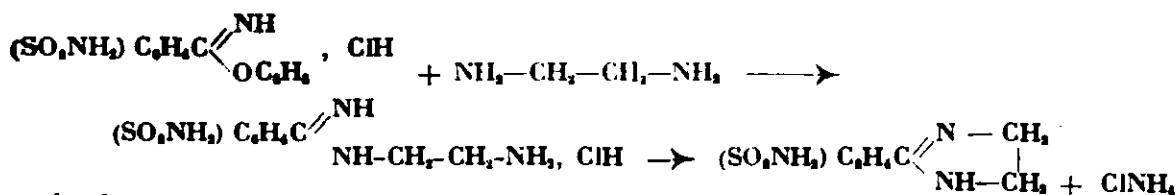
p-sulfamidophénylgyoxalidine.



L'action de la solution d'éthylène-diamine nous a conduits, non plus à une amidine, mais à un composé hétérocyclique, qui a été identifié par sa composition centésimale et par son poids moléculaire déterminé par cryoscopie.

Ce sont de petites lamelles transparentes, fusibles à 251°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éthanol à froid, plus solubles à l'ébullition, insolubles dans l'éther, le benzène, le camphre, peu solubles dans le bornéol; facilement solubles dans l'acide acétique.

Il semble que la réaction ait été la suivante :



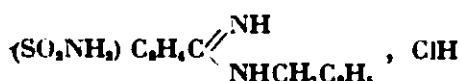
Analyse :

Trouvé N	18,88 et 18,54	Calculé N	18,61.
Trouvé C	47,17 et 47,34	Calculé C	47,99.
Trouvé H	4,87 et 5,19	Calculé N	4,93.

Cryoscope (acide acétique) :

Trouvé PM 220 et 225 Calculé PM 225.

Chlorhydrate de p-sulfamido-N-benzylbenzamidine.

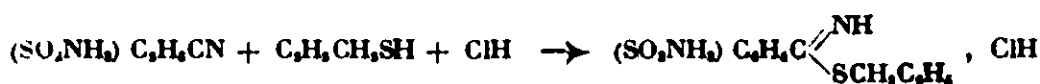


Obtenu exactement comme les dérivés acycliques. F. 215°-216°.

Analyse :

Trouvé N 12,78 et 12,98 Calculé 13,19.

La base libre fond à 245°.

Chlorhydrate de p-sulfamido-iminothiobenzoate de benzyle.

Le chlorhydrate de thioiminoester est obtenu par repos à 0° d'une solution, dans 120 cm³ d'acétate d'éthyle sec, de 2,5 g de nitrile *p*-sulfamidobenzolique et de 1,6 g de mercaptan benzylique, après saturation, à 0°, par du gaz chlorhydrique sec. Après un mois de repos à la glacière, on essore et met dans le vide, sur potasse caustique, le minime dépôt cristallin formé.

Lamelles blanches, à odeur faible, mais repoussante, de thiol, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, l'éther, le benzène. *F* = 193°.

Analyse :

Trouvé N 8,32 et 8,20 Calculé N 8,17.

p-sulfamidobenzamide.

Étant donné les bons rendements avec lesquels on obtient le nitrile *p*-sulfamidobenzolique (80 0/0 à partir de l'acide), nous avons préparé l'amide par hydrolyse du nitrile, et non par la méthode de Remsen (7); par ce procédé, il n'y a aucune perte, le nitrile qui n'a pas réagi servant à une opération ultérieure.

Une solution de 1 g de nitrile dans 75 cm³ d'eau est saturée, à 0° par du gaz chlorhydrique. On laisse reposer deux à trois semaines à 0°, et on essore les aiguilles formées, on chasse à l'air l'excès d'acide chlorhydrique et recristallise dans l'eau à l'ébullition. Cristaux en feuilles de fougères, transparents, *F* = 238°.

Analyse :

Trouvé N 13,95 et 13,96 Calculé N 13,95.

Remarque. — L'hydrolyse chlorhydrique du nitrile, menée à chaud, va jusqu'à l'acide *p*-sulfamidobenzolique.

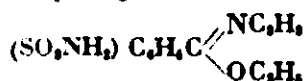
DÉRIVÉS DES AMINES CYCLIQUES.

Nous avons seulement étudié la condensation du *p*-sulfamido-iminobenzoate d'éthyle et de l'aniline. A la description des dérivés ainsi obtenus, nous joignons celle de la *p*-sulfamido-*N*-azobenzène-benzamidine et de la *p*-sulfamido-*N*-α-pyridylbenzamidine.

p-sulfamido-N.N'-diphénylbenzamidine et p-sulfamido-N-phényl-iminobenzoate d'éthyle.

Un g de nitrile *p*-sulfamidobenzolique finement pulvérisé est trituré avec 0,35 cm³ d'aniline. La masse devient cassante après une demi-heure. On laisse reposer deux à trois jours.

On épuise à l'éther sec bouillant, pour dissoudre l'iminoester phénylé formé et l'aniline qui n'a pas réagi; il reste la base diphénylée.

p-sulfamido-N-phénylimino-benzoate d'éthyle :

La solution étherée est distillée, on recristallise dans du benzène. On obtient des aiguilles blanc nacré, *F* = 135°; solubles dans l'éther, le benzène, l'éthanol de titre suffisamment élevé, le méthanol; insolubles dans l'eau.

Analyse :

Trouvé N 8,99 et 9,09 Calculé N 9,20.
 Trouvé C 58,81 et 58,93 Calculé C 59,19.
 Trouvé H 5,80 et 5,34 Calculé C 5,30.

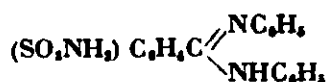
Si on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans la solution étherée de cet iminoester, il se forme un composé d'addition correspondant à une molécule chlorhydrique pour une d'iminoester, C₁₁H₁₁O₂N₂S, ClH. Ce composé précipite

sous forme d'une fine poudre blanche, fusible à 259°-260°, insoluble dans l'éther, le benzène, insoluble dans l'eau.

Analyse :

Trouvé N 7,92 et 8,14 Calculé N 8,22.

p-sulfamido-N.N'-diphénylbenzamidine.



La base brute, restant après épuisement de la masse avec l'éther sec, est lavée à l'eau froide, puis avec quatre à cinq cm³ d'alcool bouillant. On dissout dans de l'acide chlorhydrique environ 0,2 n. On précipite par l'ammoniaque en faible excès.

C'est une fine poudre blanche, F. 217°, insoluble dans l'eau, soluble en milieu acide ou suffisamment alcalin, et reprecipitant par neutralisation : peu soluble dans l'éthanol, un peu plus dans le méthanol et en reprecipitant par addition d'éther; insoluble dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone.

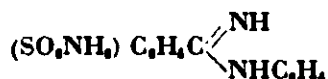
La solution aqueuse ou alcoolique précipite par le nitrate d'argent; le précipité est soluble en milieu nitrique ou ammoniacal.

Analyse :

Trouvé N 11,62 et 11,72 Calculé N 11,95.

Rendement 30 0/0 de la théorie.

p-sulfamido-N-phénylbenzamidine.



A 0°, on dissout deux g de chlorhydrate d'iminoester dans six cm³ d'aniline : cette dissolution demande environ un quart d'heure, elle est suivie d'une précipitation. Cinq minutes après le début de cette dernière, on arrête la réaction en épuisant à l'éther sec bouillant, qui enlève, en même temps que l'aniline qui n'a pas réagi, l'iminoester phénylé formé. On dissout dans quelques cm³ d'eau distillée, précipite par addition de quelques gouttes d'ammoniaque. On dissout le produit brut ainsi obtenu dans de l'alcool absolu et fait cristalliser par addition d'eau (jusqu'à ce que le titre alcoolique soit d'environ 60). On recristallise enfin dans l'alcool à 67°.

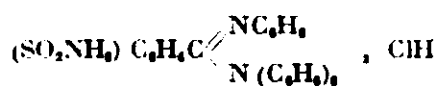
On obtient ainsi des lamelles nacrées, fusibles à 239°; insolubles dans l'eau, solubles en milieu acide ou alcalin et reprecipitant par neutralisation. Solubles dans l'alcool fort, insolubles dans l'éther, le benzène.

La solution aqueuse ou alcoolique donne par le nitrate d'argent un précipité soluble en milieu nitrique ou ammoniacal.

Analyse :

Trouvé N 15,16 et 15,18 Calculé N 15,26.

Chlorhydrate de p-sulfamido-N.N'-triphénylbenzamidine.

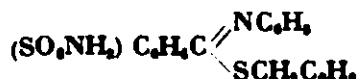


Un g de chlorhydrate d'iminoester est dissous dans une solution de deux cm³ d'aniline dans neuf cm³ d'alcool absolu; on ajoute un cristal de chlorhydrate d'aniline. Après dix jours de repos à la glacière, on évapore la solution alcoolique et on épuise par 350 cm³ d'acide chlorhydrique au dixième, bouillant. Une partie est insoluble et une autre partie précipite par refroidissement. La solution contient les amidines mono- et diphénylées.

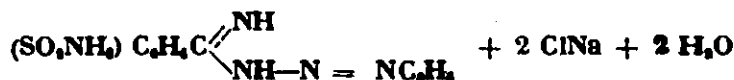
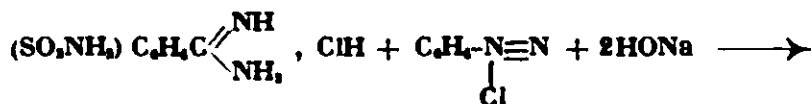
La partie insoluble et la partie précipitée sont recristallisées dans l'alcool absolu. On obtient une poudre d'un blanc-gris, F. 275°-276°; très peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Analyse :

Trouvé N 9,46 et 9,25 Calculé N 9,05.

p-sulfamido-*N*-phényliminothiobenzoate de benzyle.

par action de l'aniline sur la solution alcoolique de chlorhydrate de *p*-sulfamidothioiminobenzoate de benzyle, six mois à 40°. F. 105°.

p-sulfamido-*N*-azobenzènebenzamidine.

On l'obtient en copulant à 0° du chlorure de benzène diazonium en léger excès avec du chlorhydrate de *p*-sulfamidobenzamidine, par addition de soude jusqu'à ce que la solution jaune pâle soit devenue orangée, puis qu'il se soit formé un précipité ocre et que ce dernier se soit rassemblé en une masse caoutchouteuse.

On lave abondamment et dissout dans l'acétone sèche, précipite par addition d'eau.

Poudre ocre, insoluble dans l'eau, soluble en milieu chlorhydrique, mais s'y détruisant rapidement; très peu soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acétone, insoluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme. F. 168° (déc.).

Analyse :

Trouvé H 4,28 et 4,32 Calculé H 4,32.

p-sulfamido-*N*(pyridyl-2)-benzamidine.

Par action à 70° de deux molécules d'amino-2 pyridine sur une molécule de chlorhydrate d'iminoester. Après épuisement à l'éther, on dissout le résidu dans l'eau chlorhydrique et reprécipite par l'ammoniaque.

Fine poudre blanche, insipide, insoluble dans l'eau, soluble en milieu acide ou alcalin; très peu soluble dans l'éthanol, insoluble dans l'éther. F. 259°.

Analyse :

Trouvé C 50,97 et 51,05 Calculé C 51,7.
Trouvé H 4,77 et 4,39 Calculé H 4,37.

(1) R. DELABY et J. V. HARISPE (*Bull. Soc. Chim. France*, 1943, 10, 580). — (2) A. BERTHSEN (*Ann.*, 1875, 182, 1-61). — (3) W. LOSSEN (*Ann.*, 1891, 285, 129, 178). — (4) A. PINNER (*Die Iminodther*, Berlin, 1892). — (5) A. LOTTERMOSER (*J. prakt. Chem.*, 1896 [2], 54, 113-120). — (6) H. VON PECHMANN (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1895, 28, 2362-2375 et 1897, 30, 1779-1783). — (7) I. REMSEN et A. M. MUCKENFUSS (*Am. Chem. J.*, 1896, 18, 357). — (8) S. H. RENARD (*Thèse Pharmacie*, Paris, 1943).

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 34. — Sur les sulfamides-amidines. — HI. Parasulfamido-benzamidines substituées dans la groupement sulfonamide; par R. DELABY, J. V. HARISPE et Y. CHEVRIER (5.6.1943).

Après avoir décrit la *p*-sulfamido-benzamidine (1) et ses dérivés obtenus par substitution des hydrogènes amidiniques (2), nous nous proposons ici d'exposer la préparation et les propriétés de quelques nouveaux composés du type :



dérivant du premier par substitution dans le groupe sulfonamide.

Pour deux de ces nouveaux dérivés (R = α -pyridyle et α -thiazolyle) nous sommes partis des sulfanilamides correspondants (médicaments commercialisés notamment sous les noms de dagéan et de thiazomide) dont nous avons transformé la fonction

amine primaire en nitrile, selon Miller (3) par une réaction de Sandmeyer. Suivant la technique indiquée dans nos précédents mémoires, nous avons pu passer dès lors du nitrile à l'imino-ester, puis à l'amidine.

Pour tous les autres dérivés décrits ici, nous sommes partis du *p*-toluène sulfamide, et, de ce que nous avons dit antérieurement (1), rien n'est à changer jusqu'au stade du chlorure de *p*-cyanobenzène sulfonyle obtenu par la réaction de Remsen (pentachlorure de phosphore et acide *p*-sulfamidobenzolique).

Mais, alors que ce chlorure d'acide pouvait sans inconvénient être traité directement par l'ammoniaque, on n'obtient de rendements acceptables avec les diverses amines qu'en faisant subir au nitrile-chlorure brut une purification soignée dont on trouvera le détail ci-dessous.

Sur ce nitrile ainsi purifié, nous avons fait agir la *méthylamine*, l'*éthylamine*, la *n-propylamine*, l'*allylamine*, l'*aniline*, l'*o-toluidine*, la *β-naphthylamine* et la *benzylamine*, un excès d'amine ayant toujours suffi à neutraliser l'acide chlorhydrique éliminé, sauf dans le cas de la *β-naphthylamine* où nous avons opéré en présence de pyridine.

Le passage des sulfamides-nitriles aux sulfamides-imino-esters



est généralement facile sous l'action de l'éthanol absolu saturé de gaz chlorhydrique. Toutefois, nous n'avons pu réussir cette transformation dans le cas du dérivé de l'éthylène-diamine ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). D'ailleurs, les chlorhydrates d'imino-esters sont fort altérables et leur point de fusion varie si rapidement au cours de leur conservation (chute de 50° en 3 mois pour le dérivé N-phénylé) que nous nous abstenons de publier les quelques déterminations que nous avons exécutées.

S'il est facile ensuite de transformer les iminobenzoates en amidines, il est parfois plus délicat d'extraire celles-ci du mélange réactionnel. Cette difficulté tient au fait que les sulfamides-amidines substituées par un radical alcoyle (sauf C_2H_5) ou aralcoyle sont solubles dans l'eau. Après action de l'alcool ammoniacal sur le chlorhydrate d'imino-ester, il faut éliminer par filtration le précipité de chlorure d'ammonium, puis évaporer le filtrat à sec; le résidu est constitué par le chlorhydrate d'amidine souillé de chlorure d'ammonium, la solubilité de ce dernier atteignant 6 g par litre d'alcool absolu. Une recristallisation dans ce solvant fournit le chlorhydrate d'amidine sensiblement pur.

Il est plus rapide d'extraire les dérivés aryliques et hétérocycliques: qu'il y ait ou non, cristallisation dans l'alcool ammoniacal, le précipité immédiat ou obtenu par évaporation de l'alcool doit être dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. On en reprécipite les amidines par affusion d'ammoniaque et lave à l'eau le précipité jusqu'à élimination totale du chlorure d'ammonium.

Les propriétés physiques des sulfamido-benzamidines ainsi obtenues ne présentent rien de particulier. Disons cependant que les points de fusion décroissent quand on s'élève dans la série des substituants aliphatiques et que les chlorhydrates sont solubles dans l'eau et l'alcool tandis que les bases libres sont insolubles dans l'éther. Notons, enfin, que la plupart des composés préparés ont un goût amer très prononcé. On pourra trouver quelques détails complémentaires et un exposé général sur la synthèse des amidines dans le travail de l'un de nous (5).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Purification du chlorure de *p*-cyano-benzène sulfonyle $(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$.

Remsen et ses collaborateurs (4) avaient indiqué comme solvant de choix le benzène. Nous avons trouvé que ce solvant était difficile à éliminer (les cristaux, assez gros, en retenant plus ou moins) et la cristallisation ne se fait que très lentement.

Malgré les indications de Remsen, qui proscrivait la ligroïne, nous avons utilisé une fraction Eb = 90°-110°. Une ligroïne encore plus légère Eb = 60°-95° extrait encore très bien le sulfochlorure.

On purifie le chlorure de *p*-cyanobenzènesulfonyle brut, séché dans le vide sulfurique pendant 24 heures, en le reprenant par la ligroïne à l'ébullition. On décante aussitôt. Le chlorure cristallise immédiatement le long de la paroi du vase récepteur, en belles aiguilles incolores. La ligroïne récupérée sert à épuiser à nouveau le sulfochlorure. La quantité, en produit pur, obtenue à partir de l'acide *p*-sulfamido-benzolique dépend de la qualité du pentachlorure de phosphore dont l'action se traduit par un rendement de 85 à 95 0/0 en produit brut. Après traitement par la ligroïne on obtient 50 0/0 de sulfochlorure pur, F = 108°

Analyses :

Trouvé C 41,91; H 2,50; N 6,86 et 7,29.

Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NSCl}$: C 41,70; H 2,00; N 6,95.

A défaut de ligroline actuellement difficilement accessible, on peut toutefois utiliser le toluène et même le xylène sans atteindre cependant le même degré de purification.

p-N-méthyl-sulfamido-benzonitrile $(\text{CN})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{CH}_3$.

On verse 0,5 g de solution aqueuse de méthylamine à 278 0/0 sur 2 g du nitrile précédent. Le mélange s'échauffe aussitôt et on achève la réaction en portant à l'ébullition. On dilue ensuite avec 80 cm³ d'eau distillée bouillante pour dissoudre entièrement le nitrile. On filtre à chaud et, par refroidissement, le nitrile cristallise en belles paillettes incolores. $F = 117^{\circ},5$. Rendement, 1,50 g, soit 76 0/0.

Chlorhydrate de p-N-méthyl sulfamido-iminobenzoate d'éthyle
 $(\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) = \text{NH}$, ClH.

On dissout 1 g du nitrile précédent dans 15 cm³ d'alcool absolu saturé de gaz chlorhydrique sec et refroidi par un bain d'eau glacée. Après repos de trois jours à la glacière, l'iminoester se sépare en cristaux incolores. Rendement : 1,25 g, soit 86 0/0.

p-N-méthyl sulfamido-benzamidine $(\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{NH}_2) = \text{NH}$.

Chlorhydrate de l'imino-ester précédent.....	1 g
Alcool absolu saturé d'ammoniac.....	10 cm ³
Alcool absolu.....	20 cm ³

On dilue 5 cm³ d'alcool ammoniacal avec 20 cm³ d'alcool absolu. A une petite portion de cette solution on ajoute un peu de chlorhydrate d'iminoester pulvérisé; l'odeur d'ammoniacque disparue, on ajoute un peu d'alcool ammoniacal dilué, un peu d'iminoester et on termine par 5 cm³ d'alcool ammoniacal saturé. Le mélange contenant un excès d'ammoniac est mis à l'étuve à 30°-35° pendant 3 jours. Déjà au bout de 24 heures, on observe de jolis cristaux en aiguilles groupés en oursins tandis qu'au fur et à mesure de leur apparition, le précipité de chlorure d'ammonium disparaît. On essore les cristaux, les lave avec très peu d'eau distillée et les sèche sur vide sulfurique. C'est le chlorhydrate d'amidrine, $F = 284^{\circ},5$.

Analyse :

Trouvé C 37,75 H 4,67 N 16,43 et 16,63.

Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{Cl}$: C 38,47 H 4,84 N 16,83.

On peut isoler la base libre en dissolvant le chlorhydrate dans l'eau distillée et en traitant par l'ammoniac. Après quelques jours de repos à la glacière apparaissent des cristaux d'amidrine très solubles dans l'eau.

Nous avons établi le rendement global pour ce dérivé type de la série :

a) De l'acide *p*-sulfamidobenzoïque au chlorure de *p*-cyanobenzène sulfonyle : 50 0/0;

b) De ce dernier au nitrile : 76 0/0;

c) Du nitrile à l'iminoester : 86 0/0;

d) De l'iminoester à l'amidrine, à peu près quantitatif : soit 28 0/0 au total.

p-N-éthyl sulfamido-benzonitrile $(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$.

Le mode opératoire est le même qu'avec la méthylamine. A partir de 2 g de chlorure d'acide et de 4 cm³ de solution aqueuse d'éthylamine à 33 0/0 il faut 100 cm³ d'eau distillée pour dissoudre le nitrile qui se présente sous forme de paillettes incolores très petites. $F = 122^{\circ}$. Rendement : 1,80 g, soit 86 0/0.

Chlorhydrate de p-N-éthyl-sulfamido iminobenzoate d'éthyle
 $(\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) = \text{NH}$, ClH.

Après dissolution de 1 g du nitrile dans 10 cm³ d'alcool absolu et passage du gaz chlorhydrique à saturation, un repos de plus de 3 jours à la glacière n'a pas permis la cristallisation du chlorhydrate d'iminoester resté en solution; l'éther sec le précipite. On peut également chasser l'alcool à froid dans le vide. Après essorage l'iminoester forme une poudre blanche. Rendement : 1 g, soit 70 0/0.

p-N-éthyl-sulfamido benzamidine $(\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{NH}_2) = \text{NH}$.

La technique habituelle, après séjour à l'étuve à 35°, nous a donné une cristallisation abondante dans l'alcool.

On recueille le précipité, l'essore, puis le dissout dans l'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué au 1/10. La solution est filtrée pour éliminer quelques petites impuretés et on précipite l'amidine par l'ammoniaque. L'amidine exceptionnellement peu soluble, est lavée à l'eau distillée pour la débarrasser du chlorure d'ammonium qui pourrait la souiller. Elle forme des prismes très petits. $F = 199^\circ$.

Analyse :

Trouvé N 18,88 et 18,17 Calculé pour $C_9H_{11}O_2N_2S$ N 18,49.

p-N-propyl-sulfamido-benzonitrile $(CN)C_6H_4.SO_2NH.C_3H_7$.

Nous opérons comme pour les homologues inférieurs. A partir de 2 g de sulfochlorure et de 20 cm³ de solution alcoolique (95) de propylamine au cinquième, il faut 100 cm³ d'eau pour dissoudre le nitrile qui fond sous l'eau.

Par refroidissement, nous avons obtenu de grandes paillettes incolores. $F = 96^\circ,5$. Rendement : 1,80 g, soit 81 0/0.

Chlorhydrate de p-N-propyl sulfamido iminobenzoate d'éthyle
 $(SO_2NH.C_3H_7)C_6H_4.C(OC_2H_5) = NH, ClH$.

De même que pour le dérivé éthylé, nous n'avons pu obtenir la cristallisation spontanée du chlorhydrate d'iminoester, même après 8 jours de conservation à la glacière. Aussi avons-nous ajouté à la solution alcoolique de l'éther sec jusqu'à léger louche. Par un nouveau séjour à la glacière le chlorhydrate de l'iminoester a très bien cristallisé. Cristaux incolores. Rendement : 1,80 g, soit 73 0/0.

p-N-propyl sulfamido-benzamidine $(SO_2NH.C_3H_7)C_6H_4.C(NH_2) = NH$.

L'opération est conduite de la même façon que pour les autres dérivés. Pendant a période de repos à 30° - 35° , le chlorure d'ammonium disparaît totalement. On filtre et additionne d'éther jusqu'à apparition d'un léger trouble et met à la glacière. Peu à peu apparaissent de beaux cristaux incolores de chlorhydrate d'amidine. Ils sont recristallisés dans l'alcool. $F = 191^\circ$.

Analyse :

Trouvé N 15,13 et 15,23 Calculé pour $C_{11}H_{15}O_2N_2S Cl$ N 15,13.

p-N-allyl-sulfamido-benzonitrile $(CN)C_6H_4.SO_2NH.C_3H_5$.

A partir de 2 g de sulfochlorure et de 15 cm³ de solution alcoolique (95) d'allylamine au dixième, la réaction, comme dans les autres cas, est exothermique. On ajoute 50 cm³ d'alcool à 95° et 400 cm³ d'eau pour dissoudre le nitrile qui se présente sous forme de paillettes incolores plus petites que celles du dérivé propylé et qui, à l'inverse de celles-ci, sont cotonneuses. $F = 81^\circ,5$ - 82° . Rendement : 2 g, soit 80 0/0.

Chlorhydrate de p-N-allyl sulfamido iminobenzoate d'éthyle
 $(SO_2NH.C_3H_5)C_6H_4.C(OC_2H_5) = NH, ClH$.

Par séjour à la glacière, le chlorhydrate de l'iminoester cristallise presque entièrement. Cependant l'éther sec permet d'en récupérer encore un peu à partir de la solution alcoolique. Cristaux incolores. Rendement : 70 0/0.

p-N-allyl-sulfamido benzamidine $(SO_2NHC_3H_5)C_6H_4.C(NH_2) = NH$.

La cristallisation n'a pas eu lieu à l'étuve à 35° en présence du chlorure d'ammonium. Ce dernier est séparé par filtration et la solution concentrée au bain-marie. Par refroidissement, nous avons recueilli le chlorhydrate d'amidine en cristaux très petits, recristallisés dans l'alcool absolu. $F = 207^\circ,5$.

Analyse :

Trouvé N 15,03 et 15,06 Calculé pour $C_{11}H_{13}O_2N_2S Cl$ N 15,23.

p-N-aminoéthyl-sulfamido-benzonitrile $(CN)C_6H_4.SO_2NH.CH_2CH_2NH_2$.

A partir de 2 g de chlorure d'acide et de 3 g d'éthylène diamine anhydre dissoute dans 4 parties d'alcool à 95.

On chauffe et ajoute de l'eau; presque rien ne se dissout; le précipité est recueilli, puis séché.

Analyse :

Trouvé N 18,64 et 18,99 Calculé pour $C_7H_7O_2N_2S$, N 18,59.

On voit que l'éthylène diamine n'a réagi que par un NH_2 , car la théorie pour le dinitrile : $(CN.C_6H_4.SO_2NH.CH_2-)_2$, requiert N 0/0 = 14,35.

Comme nous l'avons dit plus haut, nous n'avons pu réussir à transformer ce nitrile en iminoester et en amidine.

p-N-phényl sulfamido-benzonitrile $(CN)C_6H_4.SO_2NH.C_6H_5$.

Chlorure de p-cyanobenzène sulfonyle.....	2 g
Aniline redistillée (Eb: 184°).....	8 g
Benzène.....	20 cm ³

La réaction est exothermique. On chauffe pour assurer une réaction complète. L'excès d'aniline est enlevé au moyen d'eau distillée additionnée d'acide chlorhydrique, le mélange étant porté à ébullition. La couche benzénique contenant le nitrile est décantée et mise à la glacière. On essore la masse solide obtenue sur plaque poreuse et finalement sèche dans le vide sulfurique.

Poudre blanche, F = 108°,5. Rendement : 2 g, soit 80 0/0 (Remsen (4) indiquait F = 112°).

Chlorhydrate de p-N-phényl sulfamido iminobenzoate d'éthyle
 $(SO_2NH.C_6H_4)C_6H_4.C(OC_2H_5) = NH, ClH$.

L'opération se fait suivant la technique habituelle. Le chlorhydrate d'iminoester ne cristallisant pas à la glacière, l'alcool est chassé dans le vide à froid. Poudre blanc jaunâtre. Rendement = 80 0/0.

p-N-phényl sulfamido-benzamidine $(SO_2NHC_6H_4)C_6H_4.C(NH_2) = NH$.

Par traitement à l'alcool ammoniacal, des cristaux se forment après 3 jours à l'étuve à 30°; on décante; le précipité est dissous dans l'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. De la solution filtrée, l'ammoniaque précipite l'amidine qu'on lave à l'eau distillée pour enlever toute trace de chlorure d'ammonium. Poudre blanche. F = 286°.

Analyse :

Trouvé C 56,04 H 4,73 N 15,33 et 15,30.
 Calculé pour $C_{12}H_{12}O_2N_2S$ C 56,71 H 4,76 N 15,26.

Nous n'avons pas réussi à la recrystalliser dans le mélange éther-alcool, ni dans l'acétone, ni dans l'alcool.

Pour ce dérivé type de la série aryllique, nous avons établi le rendement global du p-toluène sulfamide à l'amidine : 30 à 35 0/0 de la théorie.

p-(N-o-tolyl-sulfamido)benzonitrile $(CN)C_6H_4.SO_2NH.C_6H_4CH_3$.

Nous avons opéré de la même façon que pour le nitrile p-bénylé mais les cristaux abandonnés à la glacière par la couche benzénique décantée, ont été repris par l'alcool. Par cristallisation dans l'alcool, nous avons obtenu de magnifiques cristaux en forme de grains d'orge, d'un blanc légèrement rosé et opaques. F = 119°.

Chlorhydrate de p-(N-o-tolyl sulfamido) iminobenzoate d'éthyle
 $(SO_2NH.C_6H_4.CH_3)C_6H_4.C(OC_2H_5) = NH, ClH$.

Le chlorhydrate d'iminoester est précipité par l'éther anhydre sous forme d'une poudre jaune.

p-(N-o-tolyl-sulfamido) benzamidine $(SO_2NH.C_6H_4.CH_3)C_6H_4.C(NH_2) = NH$.

Nous avons eu cristallisation à l'étuve dans l'alcool ammoniacal. Le précipité décanté est dissous dans l'eau chlorhydrique et l'amidine est précipitée par l'ammoniaque, puis lavée à l'eau distillée pour éliminer entièrement le chlorure d'ammonium.

Poudre légèrement teintée en jaune. $F = 268^{\circ}$.

Analyse :

Trouvé N 14,41 et 14,55 Calculé pour $C_{14}H_{14}O_2N_2S$ N 14,53.

p-(N-β-naphthyl sulfamido) benzonitrile $(CN)C_6H_4SO_2NH.C_{10}H_7$.

Chlorure de p-cyanobenzène sulfonyle.....	2 g
β-naphtylamine.....	2 g
Pyridine anhydre.....	20 cm ³

On dissout le chlorure dans 10 cm³ de pyridine et la naphtylamine dans les 10 autres cm³. Les deux solutions sont mélangées et abandonnées une nuit. On dilue ensuite avec de l'eau alcalinisée par la soude, on filtre pour éliminer la naphtylamine qui n'a pas réagi, puis acidifie par l'acide chlorhydrique pour décomposer le dérivé sodé à l'azote. On obtient ainsi un précipité élastique brun rouge que l'on recristallise dans l'alcool à 95°.

Le nitrile se présente alors après 2 recristallisations dans l'alcool à 95° sous forme d'aiguilles prismatiques transparentes, grenat foncé. $F = 131^{\circ}$.

Chlorhydrate de p(N-β-naphthyl sulfamido) iminobenzoate d'éthyle
 $(SO_2NH.C_{10}H_7)C_6H_4.C(OC_2H_5) = NH, ClH$.

Le chlorhydrate d'iminoester est précipité par l'éther sec et transformé ensuite en amidine. Il se présente sous forme d'une poudre jaune.

p-(N-β-naphthyl sulfamido) benzamidine $(SO_2NHC_{10}H_7)C_6H_4C(NH_2) = NH$.

La cristallisation à l'étuve débute au bout de 24 heures. Le précipité est recueilli au bout de 3 jours, lavé à l'éther et l'amidine reste insoluble. Aiguilles jaunes très difficilement solubles dans l'eau chlorhydrique et précipitant très lentement par l'ammoniaque. $F = 295^{\circ}$.

Analyse :

Trouvé N 12,63 et 12,97 Calculé pour $C_{22}H_{22}O_2N_4S$ N 12,91.

p-N-benzyl sulfamido-benzonitrile $(CN)C_6H_4SO_2NH.CH_2C_6H_5$.

La benzylamine (2 g) versée sur le chlorure (2,5 g) provoque un grand dégagement de chaleur; la réaction est achevée par chauffage. Le nitrile formé est dissous par addition de 140 cm³ d'alcool à 95° et 60 cm³ d'eau distillée.

La première cristallisation donne 2 g, la récupération par concentration des eaux mères 0,50 g. Longues aiguilles incolores formant feutrage. $F = 137^{\circ},5$. Rendement : 2,50 g, soit 89 0/0.

Chlorhydrate de p(N-benzyl-p-sulfamido) iminobenzoate d'éthyle
 $(SO_2NH.CH_2C_6H_5)C_6H_4.C(OC_2H_5) = NH, ClH$.

L'iminoester cristallise à la glacière (cristaux incolores), on l'essore et le transforme en amidine.

p-(N-benzyl sulfamido) benzamidine $(SO_2NH.CH_2.C_6H_5)C_6H_4C(NH_2) = NH$.

Le séjour à l'étuve n'a pas donné de cristallisation. Après décantation du chlorure d'ammonium, la solution alcoolique est traitée par l'éther qui précipite la petite quantité de chlorure d'ammonium dissoute dans l'alcool. On filtre et par repos à la glacière, la solution éthéro-alcoolique abandonne des cristaux blancs de chlorhydrate de (N-benzyl-p-sulfamido) benzamidine. $F = 226^{\circ}$.

Analyse :

Trouvé N 13,06 et 13,11 Calculé pour $C_{22}H_{22}O_2N_4S Cl$ N 13,19.

p-(N-α-pyridyl sulfamido)benzonitrile $(CN)C_6H_4SO_2NH.C_5H_4N$.

Comme nous l'avons dit au début de cet exposé, nous avons préparé ce nitrile selon Miller (3) par une réaction de Sandmeyer sur le Dagenan.

α -pyridyl sulfanilamide.....	25 g
Eau distillée.....	850 cm ³
Acide chlorhydrique $d = 1,19$	40 cm ³
Nitrite de sodium.....	7 g
Sulfate de cuivre.....	25 g
Eau distillée à 70°.....	150 cm ³
Cyanure de potassium.....	28 g

Les quantités d'eau distillée et d'acide chlorhydrique utilisées sont supérieures de beaucoup à la théorie (150 cm³ et 21 cm³) mais le Dagénan est très difficilement soluble. Une bonne agitation facilite la dissolution. Quand celle-ci est terminée on refroidit le mélange à — 5°. A ce moment, on ajoute peu à peu le nitrite sans dépasser 0°. On prépare la solution de cyanure cuivreux et dès que le précipité de sel cuivreux a disparu, on porte à 90°-95° et on ajoute alors le sel de diazonium. Cette température est maintenue pendant 2 h. 30. Après repos d'une nuit, le précipité est recueilli, dissous dans l'eau bouillante en présence de noir animal. Par refroidissement, nous avons obtenu un produit pulvérulent, légèrement coloré que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser. $F = 181^\circ$. Rendement : 8 g, soit 31 0/0.

Nous avons obtenu le même produit en utilisant cette fois la réaction même qui nous a servi pour tous les dérivés précédents : le nitrile préparé par action directe de l'amino-2-pyridine (1 partie) sur le chlorure de *p*-cyanobenzène sulfonyle (1 partie), en présence de 10 parties de toluène sec est beaucoup plus pur.

Après chauffage, le toluène est décanté, la couche huileuse est reprise par de l'eau distillée additionnée d'un peu d'alcool en présence de charbon animal et portée à ébullition. Par refroidissement, nous avons obtenu de magnifiques paillettes incolores. $F = 188^\circ$.

Chlorhydrate de p-(N- α -pyridyl sulfamido) iminobenzoate d'éthyle
($\text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) = \text{NH}$, ClH .

La technique est la même que pour les autres dérivés. Le chlorhydrate d'imino-ester cristallise à la glacière en cristaux incolores, il est décanté, essoré et transformé en amidine.

p-(N- α -pyridyl sulfamido) benzamidine ($\text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NH}_2) = \text{NH}$.

Même mode opératoire; la cristallisation a eu lieu à l'étuve, le précipité décanté est lavé à l'eau distillée pour éliminer le chlorure d'ammonium.

La partie insoluble constitue l'amidne; la solution traitée par l'ammoniaque ne donne qu'un léger louche. Le corps commence à fondre à 275° mais la fusion instantanée n'a lieu qu'à 280°.

Analyse :

Trouvé N 20,03 et 20,61. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$, N 20,27.

p-(α -thiazolyl sulfamido) benzonitrile (CN) $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{NH}$

Comme avec le Dagénan, on exécute une réaction de Sandmeyer avec les quantités ci-dessous, versées dans la même solution de cyanure cuivreux que précédemment.

Thiazomide.....	24,50 g
Eau distillée.....	500 cm ³
Acide chlorhydrique $d = 1,19$	25 cm ³
Nitrite de sodium.....	7 g

Le nitrile se présente sous forme d'une poudre jaune pâle dont le point de fusion est 206°. De même qu'avec l'amino-2-pyridine, le nitrile garde quelques impuretés décelées à l'analyse :

Analyse :

Trouvé N 15,32 et 16,23 Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ N 15,84.

Nous n'avons pas pu l'obtenir cristallisé. Ces impuretés ne sont d'ailleurs pas gênantes pour la préparation de l'amidne.

p-(N- α -thiazolyl sulfamido) benzamidine ($\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N S})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NH}_2) = \text{NH}$.

Le mode opératoire est le même que celui employé ci-dessus mais le chlorhydrate d'iminoester est précipité par l'éther sec en une poudre jaune. Le précipité formé à l'étuve est dissous dans l'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique au 1/10^e et l'amidine est précipitée par l'ammoniaque puis lavée à l'eau distillée. F. 317°.

Analyse :

Trouvé N 19,20 et 19,82 Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2$ N 19,85.

(1) R. DELAÏE et J. V. HARISPE (*Bull. Soc. Chim. France*, 1943, 10, 580). — (2) R. DELAÏE, J. V. HARISPE et S. H. RENARD (*Bull. Soc. Chim. France*, 1944, 11, 227). — (3) E. MILLER, J. M. SPRAGUE, L. W. KISSINGER et L. F. MC BURNEY (*J. am. chem. Soc.*, 1940, 62, 2099). — (4) I. REMSEN, R. N. HARTMANN et A. M. MUCKENFUSS (*Am. Chem. J.*, 1896, 18, 150). — (5) Y. CHEVRIER, *Sur quelques sulfamides-amidines* (Thèse Pharmacie, Paris, 1943).

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 35. — Méthode de dosage rapide et précise du thallium. I. Le problème du dosage de thallium ; par André CHRÉTIEN et Yves LONGI (6.4.43).

Malgré une extraordinaire abondance bibliographique, il n'existe pas de méthode simple, rapide et d'une précision satisfaisante pour le dosage du thallium.

Le thallium présente de remarquables analogies avec divers métaux fort différents. Par ses balogénures et son chromate monovalent, il est intermédiaire entre l'argent et le plomb. Le passage facile de l'une à l'autre des deux valences du thallium (Tl I et Tl III) rappelle la réaction $\text{Fe}^{++} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+++}$. Les complexes du thallium trivalent (coordination 6 et 4) le rapprochent de divers métaux, du cobalt notamment. L'altérabilité à l'air humide du métal et de ses alliages, la solubilité dans l'eau de l'hydroxyde TlOH — base forte — et diverses autres propriétés rapprochent le thallium des métaux alcalins. Par son sulfure enfin, il rappelle les métaux du groupe analytique dit « du sulfure d'ammonium ».

Ces analogies multiples et diverses l'ont fait surnommer, par J. B. Dumas, « l'ornithorynque des métaux ».

Par cela même, le thallium se rapproche de divers groupes de métaux, mais il ne peut vraiment être classé dans aucun. Il en résulte que sa séparation d'avec les autres cations est généralement assez facile : on peut souvent précipiter le métal à séparer sous une forme insoluble, le dérivé correspondant du thallium restant en solution.

Par contre, le dosage du thallium ainsi séparé n'est pas un problème facile.

D'innombrables dosages du thallium ont été proposés ; ils sont pour la plupart longs, délicats et peu précis. Les principales méthodes de l'analyse quantitative ont été tour à tour mises en œuvre : gravimétrie, volumétrie, titrimétrie électrolytique, mesure de volumes gazeux, électroanalyse, colorimétrie ; on a également étudié des méthodes de spectroscopie quantitative.

Dosages gravimétriques.

Deux importantes causes d'erreur sont communes à la plupart des modes gravimétriques de dosage du thallium. Le Traité de Chimie Minérale de Moissan s'exprime ainsi dès 1905 : « Les dosages gravimétriques sont pénibles, car l'insolubilité des composés du thallium n'est jamais complète, et leur volatilité oblige, dans la majorité des cas, à avoir recours à l'emploi des filtres tarés » (1) (*).

Ces difficultés ont à peu près intégralement subsisté jusqu'à maintenant.

Divers composés du thallium monovalent ont été proposés pour son dosage gravimétrique. Voici quelques chiffres indiquant la solubilité dans l'eau de certains d'entre eux (g de sel pour 100 g d'eau).

	Solubilité	Température	Référence
LiTl	0,330	20°	(2)
Ti	0,006	20°	(3)
Ti (en présence d'un excès de IK)	0,005	20°	(4)
Co_2Ti_3	0,030	60°	(5)
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_4]\text{Ti}$	0,004	17°	(6)
Ti_2	0,946	19° 9	(7)
$[\text{PtCl}_4]\text{Ti}_2$	0,006	15°	(8)

Les références bibliographiques sont reportées à la fin du second mémoire.

D'après Ryojii Takono (9) les températures à ne pas dépasser lors du séchage du précipité sont les suivantes :

ClTi	120°
ITi	100°
CrO ₄ Ti	170°
SnS ₄ Ti	105°

Cependant ITi possède déjà à 100° une tension de vapeur de l'ordre du millimètre de Hg (10).

Les formes de dosage gravimétrique du thallium les plus classiques sont l'iodure (11) et le chromate monovalents.

Cependant l'iodure, en plus de sa solubilité — non négligeable — et des risques de pertes par volatilisation lors du séchage présente le grave inconvénient de devenir colloïdal lors de son lavage (12).

La précipitation du chromate ne semble utilisable que pour des conditions expérimentales très resserrées. Les dosages sont longs (12 h. à 15 h.) (13). Néanmoins, la précipitation du thallium monovalent à l'état de chromate permet de le séparer facilement d'avec les autres cations (12) (14). C'est un bon microdosage de thallium (15).

On a proposé le dosage du thallium sous forme de cobaltinitrite de thallium I [Co(NO₂)₃]Ti₃ (16) ou de cobaltinitrite double de thallium et de sodium [Co(NO₂)₃]Ti₃Na (17). Ces méthodes de dosage présentent les mêmes inconvénients que le dosage à l'état d'iodure (solubilité, volatilité). De plus, le précipité n'a une composition bien définie que pour des conditions expérimentales rigoureusement déterminées. Les mêmes causes d'erreur se retrouvent pour le sulfostannate SnS₄Ti₃ (18) (19).

Le dosage à l'état d'hydroxyde Ti(OH)₃ a également été étudié. La précipitation est faite, soit par l'ammoniaque après oxydation par le brome (20) (21), soit par le ferricyanure de potassium et la potasse (13) (22). L'hydroxyde est séché, et l'on pèse à l'état d'oxyde Ti₂O₃. Lors du séchage du précipité — qui doit se faire vers 60°-70° — diverses causes d'erreur peuvent intervenir, notamment un début de carbonatation (23).

On a envisagé le dosage sous forme de chloroplatinate (24), de sulfate (25) et de sulfure (26).

Un groupe de méthodes utilise la mise en liberté du thallium métallique à partir de ses sels. On opère en milieu aqueux, par action du zinc ou du magnésium (17). La détermination de la quantité de métal ainsi libérée peut se faire de différentes façons :

a) Par mesure du volume d'hydrogène dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique dilué.

b) Par pesée du thallium, qui ne s'oxyderait pas à l'air, quand il est sec.

c) Par pesée d'un alliage de thallium.

Mais la séparation du thallium ainsi précipité, à l'état divisé, et de l'excès de magnésium utilisé, ainsi que son lavage sont délicates.

V. Thomas (27) oxyde les sels de thallium I, en milieu aqueux par le chlorure d'or et pèse l'or ainsi obtenu. Les résultats seraient bons à condition d'opérer sur au moins 600 mg de TiCl₃ (erreur indiquée : 0,25 0/0).

Dosages volumétriques.

Les dosages volumétriques du thallium se rattachent tous à l'un ou l'autre des deux groupes de méthodes suivants :

a) Dosage oxydymétrique.

b) Précipitation du thallium sous une forme peu soluble par un excès d'un réactif titré, et dosage en retour de cet excès de réactif.

Oxydymétrie. — Dès 1865, on a songé à utiliser la facile oxydation du thallium I en thallium III. La réaction inverse semble n'avoir été utilisée que beaucoup plus tard.

Le premier oxydant proposé a été le permanganate de potassium (28). De grosses causes d'erreur interviennent et l'on est obligé d'utiliser un facteur empirique (29) ; de plus, ce facteur varie avec la quantité de permanganate utilisée (30). D'autre part, si la solution n'est pas fortement acide, il y a risque d'hydrolyse des sels de thallium III formés : l'hydroxyde de thallium III colloïdal ainsi mis en liberté colore la solution en brun et masque le point de fin de réaction (29).

Diverses modifications de la méthode ont été préconisées successivement : dosage en milieu fortement chlorhydrique (29) (31) ; dosage en solution alcaline en présence de sulfate d'argent (32) ; emploi du monochlorure d'iode comme indicateur (33). Dans les meilleures conditions, l'erreur dépasse 0,4 0/0 (33).

En milieu fortement chlorhydrique, la réaction n'est pas toujours complète, parce que le chlorure de thallium I — faiblement soluble — peut précipiter pendant le titrage. Pour éviter l'inconvénient de l'hydrolyse des sels de thallium III, Jilek et Lukas (29) ajoutent un chlorure alcalin à la solution avant le titrage : il y a formation d'un chlorure double de thallium III et du métal alcalin utilisé; ce sel double n'est pas hydrolysé. Mais il est alors nécessaire d'utiliser une solution de permanganate N/50, sinon les erreurs deviennent trop grandes.

On a proposé l'emploi du sulfate cérique en remplacement du permanganate. Le titrage se fait soit directement (34), soit en utilisant le monochlorure d'iode comme indicateur (33), soit enfin en utilisant un indicateur d'oxydoréduction, par exemple le complexe *o*-phénantroline- Fe^{++} (35).

On a proposé l'emploi d'une solution titrée d'iodate en milieu chlorhydrique (36), sulfurique (37), ou bien en utilisant le monochlorure d'iode comme indicateur (33).

Zintl (38) oxyde le thallium I par le chlorure de titane.

Divers auteurs ont préconisé des dosages iodométriques : dosage iodométrique direct (39) (40) ou dosage de l'iode libéré par action d'un sel de thallium III sur l'iodure de potassium (37). L'oxydation du thallium I en thallium III par l'hypoiodite, avec titrage en retour de l'excès de ce dernier a également été envisagée (41).

Cuta (42) oxyde le thallium I par le brome, réduit par un excès connu d'arsénite et titre l'arsénite restant par l'iode. Erreur indiquée : 0,2 0/0.

Enfin, il convient de mentionner des essais de dosage argentométriques (43) ou mercurimétriques (44), ainsi qu'à l'aide du ferricyanure de potassium (22) (72).

B. — Précipitation par un réactif en excès, et dosage de celui-ci en retour.

a) *Précipitation de l'iodure.* — On a proposé le dosage de l'iodure en excès soit par iodométrie classique (17), soit à l'aide d'azotate de mercure II, en utilisant la diphénylcarbazine comme indicateur (44).

b) *Précipitation du chromate.* — La précipitation est faite en présence d'un excès de carbonate de calcium. L'excès de chromate est dosé par les méthodes iodométriques classiques (45).

En résumé, les méthodes de dosage volumétriques du thallium opèrent, pour la plupart, par oxydimétrie. Les dosages sont délicats : les résultats ne sont acceptables que pour des conditions expérimentales rigoureusement déterminées. Les fortes propriétés oxydantes des sels de thallium III et leur facile hydrolyse constituent les principales causes d'erreurs.

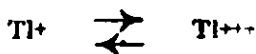
La méthode la plus acceptable semble être le dosage par le sulfate cérique, avec indicateur d'oxydo-réduction (complexe *o*-phénantroline- Fe^{++}).

Dosages par conductimétrie.

Ces dosages sont les plus précis de tous, mais ils nécessitent un certain appareillage.

Les dosages par conductimétrie peuvent être divisés en deux groupes :

1° Étude de la réaction :



2° Étude de la précipitation de l'ion Ti^+ sous forme d'un composé peu soluble.

Dans le premier groupe de méthodes, rentre l'oxydation des sels de thallium I par l'hypobromite (46), par le ferricyanure de potassium en milieu alcalin (47) (dans ce dernier cas il y a précipitation de l'hydroxyde $\text{Ti}(\text{OH})_3$). On a également suivi la réduction des sels de thallium III par l'iodure de potassium (48) ou par l'hyposulfite de sodium (49).

Le second groupe comprend les méthodes les plus précises : on suit par voie potentiométrique, la précipitation du chromate (50), de l'iodure (50), et surtout du bromate (Zintl) (38).

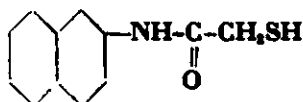
I. M. Kolthoff a mis au point une méthode utilisant une électrode à iode (51).

Dosages utilisant des réactifs organiques.

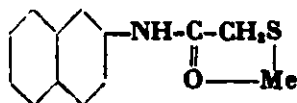
Dans ces dernières années, de nombreux réactifs organiques ont été introduits en analyse minérale, qualitative et quantitative.

Deux réactifs surtout semblent avoir été utilisés pour le dosage du thallium : le β -aminophthalide de l'acide thioglycollique (ou « thionalide ») et la « chloramine de Heyden ».

a) *Thionalide*. — Ce réactif, de formule :



donne, avec différents cations, des complexes appelés « thionalides » de formule générale :



On a utilisé le complexe formé avec le thallium I, pour son dosage gravimétrique (52) ou colorimétrique (53). On a également suivi la réaction par voie potentiométrique (54).

b) *Chloramine de Heyden*. — C'est le dérivé sodique de la *p*-toluène sulfochloramine :



La chloramine a été utilisée pour le dosage volumétrique direct du thallium (55). Diverses méthodes potentiométriques utilisant ce réactif ont été proposées (55) (56). Les erreurs sont de l'ordre de 1 à 2 0/0 (55) (56).

Enfin, Haddeck (40) a indiqué une méthode de séparation du thallium avec d'autres métaux, par extractions répétées à l'aide d'une solution chloroformique de *diphénylthiocarboazide*.

Dosages électrolytiques.

a) *Dépôt anodique*. — L'électrolyse de solutions acides (solutions azotiques par exemple) des sels de thallium, avec électrodes de platine fournit un dépôt anodique dont la composition serait voisine de celle de l'oxyde Tl_2O_3 .

Divers auteurs ont pensé à utiliser ces faits en vue d'une détermination électrolytique du thallium. Le dépôt d'oxyde est presque toujours plus ou moins surchargé en oxygène. D'après G. Gallo et G. Cenni (57) qui opèrent en milieu oxalique, le dépôt aurait une composition voisine de Tl_2O_3 . Ils le considèrent alors comme un oxyde salin $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{TlO}_2$.

Dieterle (58), en électrolysant très lentement (10 heures pour 100 à 500 mg de TlNO_3), une solution azotique de thallium, additionnée d'alcool et d'acétone, trouverait des résultats exacts à 0,4 0/0 près, en utilisant le facteur correspondant à l'oxyde Tl_2O_3 . E. Haberg (59) obtient des résultats analogues en milieu légèrement sulfurique, en présence de sulfates alcalins qui augmentent la conductibilité de l'électrolyte.

En sus de la possibilité d'une surcharge en oxygène du dépôt anodique, une autre cause d'erreur intervient : il y a passage d'une partie du thallium à la cathode. Jilek et Lukas (60) évitent cet inconvénient en opérant l'électrolyse en présence d'acide fluorhydrique ; ils redissolvent ensuite le thallium en partie déposé à la cathode par l'eau oxygénée. Le dépôt anodique a alors une composition correspondant approximativement à $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{HF}$: un facteur empirique est nécessaire.

b) *Dépôt cathodique*. — Cette forme de dosage du thallium a été fort peu étudiée. En 1888, G. Neumann (61) électrolyse des sels de thallium en présence d'oxalate d'ammonium ; il opère avec une faible intensité (dépôt de 100 mg de thallium à l'heure), sous bas voltage. La quantité de métal déposé est déterminée par mesure du volume d'hydrogène dégagé par action de l'eau acidulée (erreur indiquée : + 0,1 0/0).

Plus récemment, Paweck et ses collaborateurs (62) ont dosé le thallium par électrolyse, en utilisant comme cathode l'alliage de Wood fondu. La nature de la cathode rend la technique un peu délicate.

Divers.

On a dosé le thallium par colorimétrie à l'état d'hydroxyde $\text{Tl}(\text{OH})_2$ (20). On a également utilisé la spectroscopie quantitative (63) (64).

Enfin, il existe une méthode de séparation du thallium par extraction à l'éther de ses halogénures en solution acide (65) (analogie avec le fer).

Conclusions.

Des recherches bibliographiques partielles s'étendant sur la période 1902-1940 nous ont permis de déceler l'existence de plus d'une *soixantaine* de méthodes de dosage du thallium, se répartissant ainsi :

Dosages gravimétriques	15
Dosages volumétriques.....	21
Dosages potentiométriques.....	8
Dosages à l'aide de réactifs organiques.....	7
Dosages électrolytiques	6
Méthodes diverses	5

Parmi ceux-ci, un seul dosage gravimétrique semble devoir être retenu : le dosage à l'état de chromate. Il est assez précis et permet une facile séparation du thallium d'avec la plupart des autres métaux ; mais les dosages sont longs et délicats.

Un dosage volumétrique serait intéressant : le titrage direct par le sulfate cérrique, en utilisant le complexe α -phénantroline- Fe^{++} comme indicateur d'oxydo-réduction. Mais, le sulfate cérrique n'est pas encore un réactif courant de laboratoire, et d'autre part, la méthode présente probablement les défauts inhérents aux indicateurs rédox, notamment une certaine sensibilité aux ions étrangers.

Les dosages potentiométriques sont de beaucoup les meilleurs, principalement la méthode de Zintl, utilisant l'action du bromate de potassium ; mais ils nécessitent un certain appareillage, ce qui en limite l'emploi.

Enfin, les dosages électrolytiques pourraient être intéressants comme dosages rapides, mais ils ne semblent pas être au point.

N° 36. — Méthode de dosage rapide et précise du thallium. II. Dosage électrique du thallium avec cathode de mercure ; par André CHRÉTIEN et Yves LONGI (6.4.43).

Méthode de dosage rapide du thallium par électrolyse d'une solution du sulfate monovalent en présence d'acide benzoïque. Dépôt métallique sur cathode de platine mercurée.

I. — GÉNÉRALITÉS.

L'étude bibliographique précédente montre qu'il n'existe pas de méthode de dosage *simple, rapide et exacte* du thallium.

L'électroanalyse rapide, avec dépôt cathodique du thallium, peu étudiée, nous a paru devoir convenir. Dans le but de nous en assurer, nous avons fait une étude sur le dosage électrolytique du thallium, avec cathode de mercure.

L'emploi en électroanalyse, de la cathode de mercure s'est peu répandu. Cela tient à ce que le mercure a, généralement, été utilisé sous forme d'une cathode liquide d'une soixantaine de g. La séparation de l'amalgame formé, son lavage, nécessitent alors un appareillage complexe et une technique délicate. Böttger (66) l'utilise pour le dosage du zinc. Hildebrand (67) dose les alcalins et les alcalino-terreux par électrolyse à l'aide d'une cathode de mercure ; mais ils évitent une partie des difficultés en déterminant la quantité de métal séparée par titrage alcalimétrique de la solution obtenue par action de l'eau sur l'amalgame formé lors de l'électrolyse. On trouvera dans une conférence faite en 1921, par A. Lassieur devant la Société Chimique de France, une bonne monographie sur l'emploi de la cathode de mercure en électroanalyse (68).

Nous avons remplacé la cathode dite « goutte de mercure » par un panier en toile de platine recouvert d'une couche de mercure par une électrolyse préalable.

Le dépôt du thallium se fait bien en présence d'un acide organique aromatique acide benzoïque par exemple. La cathode, séchée, est pesée dans un courant de gaz carbonique sec.

Le sel de thallium utilisé est du sulfate monovalent. Ce sel est préparé à partir d'un produit aimablement fourni par la Compagnie d'Alais, Froges et Camargues : il est recristallisé par refroidissement jusqu'à 0° de sa solution saturée à l'ébullition. La variation de solubilité est faible, mais le sel est assez peu soluble à froid (2,63 g 0/0 à 0°, 15,57 g 0/0 à 99°,7 (2). Trois de ces recristallisations sont combinées avec des clairçages. On obtient ainsi un sel anhydre, dont la composition ne varie plus par une nouvelle recristallisation. Le sel est séché à 200°.

Les électrodes utilisées sont en platine. L'anode rotative fait environ 200 tours à la minute. La cathode, fixe, est un panier cylindrique en toile de platine de 40 mm de diamètre et 50 mm de hauteur.

Le courant continu est fourni, sous une tension de 20 volts, par une batterie d'accumulateurs. Un rhéostat de 15 ohms permet de régler l'intensité du courant d'électrolyse.

Description de la méthode.

La cathode est recouverte d'une mince couche de mercure (0,5 g environ), par électrolyse d'une solution azotique d'azotate mercurieux. La cathode de mercure, lavée à l'alcool, puis à l'éther est séchée à la température ordinaire et pesée.

Une solution de sulfate de thallium (environ 200 mg de Tl ou moins) est additionnée d'un g d'acide benzoïque. Celui-ci est dissous à l'ébullition. On ajoute 5 cm³ d'acide azotique concentré et dilue jusqu'à un volume total de 175 cm³. L'addition d'acide azotique a pour but d'augmenter la conductibilité de la solution.

On laisse refroidir jusque vers 40° et électrolyse avec une intensité de courant de 5 ampères. La température se maintient ainsi vers 45°. Le dépôt est terminé en 15 minutes. On lave rapidement à l'eau, coupe le courant et lave deux fois à l'acétone exempte d'alcool. On abandonne au séchage dans un courant d'anhydride carbonique sec. On pèse après 20 minutes environ en maintenant le courant de CO₂.

La pesée s'effectue facilement en suspendant la cathode à la partie inférieure d'un plateau d'une balance de précision. La cathode est placée dans un tube vertical parcouru par un courant de CO₂.

Voici quelques résultats :

Thallium mis en œuvre	Thallium trouvé	Erreur 0/0
0,1602 g	0,1604 g	+ 0,12
0,1602	0,1607	+ 0,31
0,0801	0,0803	+ 0,25
0,0160	0,0165	+ 3,2
0,0160	0,0170	+ 6,25

Pour de grandes quantités de thallium, il y a lieu d'augmenter la quantité de mercure déposée sur la cathode. La durée de l'électrolyse augmente : 800 mg de thallium sont déposés en 2 heures avec une cathode de 1 g. de mercure. Voici les résultats de deux essais.

Thallium mis en œuvre	Thallium trouvé	Erreur 0/0
0,8010 g	0,8015 g	+ 0,06
0,8010	0,8018	+ 0,1

On voit que le résultat du dosage est toujours par excès d'une quantité variant de 0,2 à 1 mg. Ceci semble dû à l'existence d'une très mince couche de produits résineux se déposant sur la cathode lorsque le dépôt du thallium a cessé.

Les résultats sont bons : pour des quantités normales de thallium (200 mg environ), l'erreur maximum observée est de + 0,3 0/0. Pour les très faibles quantités de thallium, l'erreur relative augmente : on peut cependant déterminer 20 mg de thallium à moins de 10 0/0 près.

Emploi de l'acide gallique.

Le plomb peut se déposer à la cathode pour électrolyse, avec électrodes de platine, dans un milieu assez complexe contenant notamment de l'alcool et de l'acide gallique (Gartenmeister) (69); ce dosage a été étudié depuis par Kling et Lassieur (70).

Les fréquentes analogies existant entre le plomb et le thallium nous ont incité à essayer l'acide gallique.

L'opération est effectuée comme précédemment. L'acide benzoïque est remplacé par 1 g d'acide gallique. Toutes les autres conditions — dilution, température et caractéristiques électriques de l'électrolyse — restent les mêmes. Le dépôt de 160 mg de thallium est terminé en 15 minutes.

Voici quelques résultats :

Thallium mis en œuvre	Thallium trouvé	Erreur 0/0
0,1602 g	1,1603 g	+ 0,06
0,1602	0,1602	0,00

Les résultats sont toujours par excès. L'erreur est plus faible que dans le cas de l'acide benzoïque : elle ne dépasse pas 0,1 0/0.

Il y a avantage, dans le cas de l'acide gallique à ne pas chauffer pendant l'électrolyse. Voici un essai effectué en maintenant l'électrolyte à 70°, par chauffage au bain-marie pendant l'électrolyse :

Thallium mis en œuvre	Thallium trouvé	Erreur 0/0
0,1602 g	0,1600 g	— 0,12

L'acétone de lavage doit être soigneusement privée d'alcool par un séjour prolongé sur le chlorure de calcium anhydre. A plus forte raison, ne doit-on pas laver l'amalgame à l'alcool et à l'éther. En effet, l'alcool attaque l'amalgame de thallium, avec formation d'éthylate de thallium : les résultats trouvés sont alors trop faibles. Voici quelques chiffres (lavage à l'acétone impure) :

Thallium mis en œuvre	Thallium trouvé	Erreur 0/0
0,0801 g	0,0782 g	— 2,3
0,1602	0,1513	— 5,5
0,1602	0,1560	— 2,6
0,1602	0,1540	— 3,2

La présence d'alcool dans le bain d'électrolyse est sans action, contrairement à ce qui a lieu dans le cas du plomb. Nous avons fait des essais en ajoutant 5 cm³ d'alcool à l'électrolyte.

Voici quelques résultats :

Thallium mis en œuvre	Thallium trouvé	Erreur 0/0
0,1602 g	0,1605 g	+ 0,18
0,1602	0,1603	+ 0,06

Influence des sels alcalins et ammoniacaux.

Elle est analogue pour les bains d'électrolyse à base d'acide benzoïque ou à base d'acide gallique.

Une faible quantité d'azotate de sodium ou d'azotate d'ammonium est ajouté à l'électrolyte.

Voici quelques chiffres. L'essai 1 est fait en présence d'azotate d'ammonium, l'essai 2 en présence d'azotate de sodium.

	Thallium en œuvre	Dépôt cathodique
1	0,1602 g	0,2330 g
2	0,1602	0,2750

Ces chiffres se rapportent à des électrolyses effectuées en présence d'acide benzoïque.

Le dosage est donc inexact en présence de sels alcalins et ammoniacaux. Il est vraisemblable qu'il en est de même en présence de tous métaux susceptibles de se déposer sur une cathode de mercure. Une méthode de séparation par contrôle du potentiel cathodique serait alors indispensable.

Remarques. — 1° Si l'on électrolyse le même bain, avec cathode de platine, sans dépôt préalable de mercure, aucun dépôt de thallium n'a lieu ni à l'anode, ni à la cathode.

2° Nous avons essayé de remplacer l'acide benzoïque par le phénol ordinaire. Il se forme alors de grandes quantités de résines qui faussent complètement les résultats.

3° L'acide oxalique, employé dans les mêmes conditions que l'acide benzoïque conduit à des durées d'électrolyses prohibitives et le dépôt n'est pas complet : après 8 heures, 50 0/0 seulement du thallium sont déposés et il ne semble pas possible de dépasser cette limite.

On utilise une solution d'acide oxalique saturée à 20°, température du laboratoire. Le volume de solution d'acide oxalique mis en œuvre est sans influence sur le résultat du dosage.

Voici quelques résultats : tous ces essais ont été effectués avec 0,5 g de mercure à la cathode, sauf l'essai 1 où l'on a utilisé 0,25 g de mercure seulement.

	Volume d'acide oxalique cm ³	Durée de l'électrolyse	Thallium mis en œuvre	Thallium trouvé	Erreur 0/0
1	20	8 h.	0,0801 g	0,0347 g	— 42,8
2	20	8 h.	0,0101	0,0441	— 44,5
3	50	8 h.	0,0801	0,0447	— 43,5
4	50	12 h.	0,0801	0,0440	— 44,5

On voit que ni la quantité de mercure, ni celle d'acide oxalique mis en œuvre n'ont d'influence sur les résultats ; il en est de même de la durée de l'électrolyse.

4° Nous avons fait des essais de dosage en l'absence de tout composé organique. Dans tous les cas, la quantité de mercure déposée à la cathode est de 0,5 g.

a) *Electrolyse en milieu azotique.* — Voici un essai exécuté en présence de 0,5 cm³ d'acide azotique concentré, pour un volume total de 173 cm³; l'intensité du courant d'électrolyse est de 2,5 ampères; durée 8 heures.

Thallium mis en œuvre	Thallium à la cathode	Thallium à l'anode
0,0801 g	0,0317 g	0,0178 g

Une grande partie du métal se dépose à la cathode, mais il y a également à l'anode un dépôt d'oxyde : le thallium déposé à l'anode a été calculé en supposant au dépôt anodique la formule Tl_2O_3 . Le dépôt n'est pas complet.

b) *Electrolyse en milieu fortement ammoniacal.* — Voici un essai pour lequel l'électrolyte contient 50 cm³ d'ammoniaque concentrée (22 B°) pour un volume total de 175 cm³. Intensité du courant d'électrolyse : 2,5 ampères. Durée : 8 heures.

Thallium mis en œuvre	Thallium ₄₄ trouvé	Erreur 0/0
0,0801 g	0,0241 g	— 69

Il n'y a pas ici de dépôt anodique, mais l'électrolyse est excessivement lente : après 24 heures d'électrolyse, 50 0/0 seulement du métal ont été déposés.

Le dosage électrolytique du thallium, avec cathode de mercure ne nous a pas paru possible, en l'absence d'acide organique dans l'électrolyte.

III. APPENDICE.

Dépôt anodique du thallium sous forme d'oxyde.

Dans le but de vérifier les indications données par Gallo et Cennl (57) d'une part, et Dieterle (58) et Haberg (59) d'autre part, nous avons fait une étude sur le dépôt anodique du thallium sous forme d'un oxyde.

Les électrodes sont toutes deux en platine : ce sont celles utilisées précédemment, mais aucun dépôt préalable de mercure n'est fait à la cathode.

Le volume total de l'électrolyte est constant : 175 cm³. L'électrolyte est additionné d'une quantité connue d'acide azotique concentré; nous avons fait varier la quantité d'acide azotique utilisée afin de nous rendre compte si l'acidité de l'électrolyte influait sur le dosage. On électrolyse avec un courant de 3 ampères sous 20 volts, excepté pour l'essai 1 (absence d'acide azotique), où l'intensité du courant n'a pu dépasser 0,5 ampères. Voici quelques résultats :

	Acide azotique cm ³	Thallium mis en œuvre	Thallium trouvé	Erreur 0/0	Temps
1	0	0,0656 g	0,0757 g	+ 15,5	3 h. 1/2
2	0,3	0,0656	0,0702	+ 7,1	3 h. 1/2
3	0,5	0,0656	0,0705	+ 7,5	3 h. 1/2
4	2,5	0,0656	0,0770	+ 17,5	2 h. 1/2
5	5	0,0656	0,0680	+ 3,8	3 h. 1/2
6	5	0,0656	0,0703	+ 7,2	3 h. 1/2
7	10	0,0656	0,0821	+ 25,2	7 h.

On voit que le résultat du dosage est toujours par excès. Pour une quantité d'acide azotique ne dépassant pas 5 cm³, le dépôt est terminé après 3 h. 30; si la quantité d'acide azotique devient bien plus grande, il faut alors 7 heures pour déposer tout le thallium de la solution.

Les résultats sont irréguliers : par exemple pour les essais 5 et 6, exécutés dans les mêmes conditions.

On ne peut éviter totalement le dépôt du thallium métallique à l'anode. Celui-ci peut être important. Voici des chiffres correspondant à l'essai 2 :

Thallium à l'anode	Thallium à la cathode	Thallium mis en œuvre
0,0703 g	0,0078 g	0,0656 g

Le thallium déposé à l'anode a été calculé en supposant le dépôt constitué par l'oxyde Tl_2O_3 .

L'intensité du courant baisse peu à peu pendant l'électrolyse, mais aucun phénomène particulier ne permet de déceler la fin du dépôt.

Le dépôt est terminé lorsqu'une prise de l'électrolyte ne précipite plus avec l'iodure de potassium. Il est préférable de déterminer la fin du dépôt par l'absence de réaction de l'électrolyte avec l'acide chloroplatinique, la prise d'essai étant examinée au microscope.

Conclusion. — L'électrolyse des sels de thallium en milieu azotique donnant lieu à un dépôt anodique d'oxyde ne constitue pas un dosage utilisable du thallium.

Remarques. — Si l'électrolyse est effectuée en présence d'un sel de cuivre, il n'y a pas de dépôt d'oxyde à l'anode, mais dépôt, à la cathode, d'un mélange de cuivre et de thallium très peu adhérent. Ceci est sans doute dû à l'existence de sels doubles de cuivre et de thallium, entrevus par Canneri (71); cet auteur les considère comme des complexes.

(1) MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, 1905, 4, 916. — (2) BERKELEY, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1904 (A), 203. — (3) TRILEK, *Z. anal. Chem.* XXX, 1937, 111, 10. — (4) J. W. MELLOR, *A comprehensive Treatise on Inorganic and theoretical Chemistry*, 1924, 3, 429. — (5) RUPP et ZIMMER, *Z. anorg. Chem.*, 1903, 33, 156. — (6) ROSENELADT, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1886, 19, 2535. — (7) O. WEIGEL, *Sitzungber. Germ. Naturwiss. Marburg*, 1921, p. 2. — (8) CROOKES, *J. Chem. Soc.*, 1864, 17, 112; *Chem. news*, 1864, 0, 37. — (9) RYOJII TAKENO, *J. Chem. Soc. Japan*, 1933, 54, 741. — (10) E. von WARTENBERG et O. BOSSE, *Z. Elektrochemie*, 1922, 22, 384. — (11) W. LOPPER, *Z. anal. Chem.*, 1930, 73, 321. — (12) L. MOSER et A. BRUKL, *Monatsh.*, 1927, 47, 710. — (13) F. MACH et W. LOPPER, *Z. anal. Chem.*, 1926, 52, 36. — (14) L. MOSER et W. REIF, *Sitzungber. Abt. II B*, 1929, 133, 479. — (15) L. MOSER et W. REIF, *Mikrochemie* (Emlch-Festschrift), 1930, p. 215. — (16) SHIKAZO NISHIHUKU, *J. Soc. chem. Ind. Japan*, 1934, 27, Suppl. binding, 180. — (17) W. STRECKER et P. DE LA PENNA, *Z. anal. Chem.*, 1925, 57, 256. — (18) J. W. MELLOR, *A comprehensive Treatise on Inorganic and theoretical Chemistry*, 1927, 7, 476. — (19) L. F. HAWLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1907, 29, 1011. — (20) Ph. E. BROWNING, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 1932, 4, 417. — (21) R. J. MEYER, *Z. anorg. Chem.*, 1900, 94, 321. — (22) A. J. BERRY, *J. Chem. Soc.*, 1922, 131, 394. — (23) G. WERTHER, *J. prakt. Chem.*, 1864 (1), 31, 385. — (24) M. E. HEIBERG, *Z. anorg. Chem.*, 1903, 35, 347. — (25) KUHLMANN, *C. R.*, 1862, 55, 608. — (26) BOUSSINGAULT, *C. R.*, 1867, 54, 1165; BROWNING, *Z. anorg. Chem.*, 1900, 33, 155; CARSTANJON, *J. prakt. Chem.*, 1867, 103, 65-129; RAMMELSEBERG, *Ann. Ph. Chem. Wiedm.*, 1882, 15, 694; WERTHER, *Z. anal. Chem.*, 1864, 2, 1. — (26) PHIPSON, *C. B.*, 1874, 73, 563. — (27) V. THOMAS, *C. R.*, 1900, 130, 1316. — (28) WILLM, *Ann. Chim.*, 1865 (4), 5, 5. — (29) A. JILEK et J. LUKAS, *Coll. Trav. Chim. Tchecoslovaquie*, 1929, 1, 83. — (30) L. F. HAWLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1907, 29, 300. — (31) A. JILEK et J. LUKAS, *Chem. Listy*, 1929, 23, 124. — (32) HISAJI KATO, *J. Chem. Soc. Japan*, 1933, 54, 642. — (33) E. H. SWIFT et C. S. GARNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 113. — (34) H. WILLARD et Ph. YOUNG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 36. — (35) H. WILLARD et Ph. YOUNG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 3260. — (36) A. J. BERRY, *Analyst*, 1926, 51, 137. — (37) A. BOGORODSKII et M. TROITZKII, *J. chim. Gén. Russe*, 1931, 1, 895. — (38) E. ZINTL, *Z. anorg. Chem.*, 1926, 153, 276. — (39) J. PROSZT, *Z. anal. Chem.*, 1928, 73, 401. — (40) L. HADDOCK, *Analyst*, 1935, 50, 394. — (41) M. TROITZKII, *J. Chim. Gén. Russe*, 1931, 1, 1086. — (42) F. CUTA, *Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie*, 1933, 5, 287. — (43) M. TROITZKII, *J. Chim. gén. Russe*, 1931, 1, 1083. — (44) J. TRILEK, *Z. anal. Chem.*, 1937, 111, 10. — (45) E. RUPP, *Z. anorg. Chem.*, 1902, 33, 156. — (46) O. TOMICEK et M. KASEK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2409. — (47) C. del FRASNO et L. VALDES, *Z. anorg. Chem.*, 1929, 133, 251. — (48) F. CUTA, *Coll. Trav. Chim. Tchecoslovaquie*, 1934, 7, 33. — (49) F. CUTA, *Coll. trav. Chim. Tchecoslovaquie*, 1933, 5, 383. — (50) E. ROTHER et G. JANDER, *Z. angew. Chem.*, 1930, 43, 930. — (51) I. M. KOLTHOFF, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1922, 41, 172. — (52) R. BERG et E. FAHRENKAMP, *Z. anal. Chem.*, 1937, 109, 305. — (53) R. BERG et E. FAHRENKAMP, *Mikrochem. Acta*, 1937, 1, 64. — (54) R. BERG et E. FAHRENKAMP, *Mikrochem. Acta*, 1937, 1, 64. — (55) A. AGUADO, *An. esp. Fis. Quim.*, 1936, 34, 818. — (56) C. DEL FRASNO et A. AGUADO, *Z. anal. Chem.*, 1937, 109, 334. — (57) G. GALLO et G. CENNI, *Atti Lincei*, 1908 (2), 17, 276. — (58) W. DIETERLE, *Z. Elektrochemie*, 1923, 23, 493. — (59) E. HAEGER, *Z. anorg. Chem.*, 1903, 35, 347. — (60) A. JILEK et J. LUKAS, *Coll. Trav. Chim. Tchecoslovaquie*, 1929, 1, 417; *Chem. Listy*, 1930, 24, 245. — (61) G. NEUMANN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1888, 21, 356. — (62) G. PAWECK et W. STRICKS, *Z. anal. Chem.*, 1929, 79, 115. — (63) A. RUSSANOV, *Z. anal. Chem.*, 1934, 95, 335. — (64) ZAVODSKAYA, *Laboratory*, 1934, 22, 915. — (65) ISABURO WADA et RAIZO ISHII, *Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, 1934, 24, 135. — (66) W. BOTTLER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1909, 42, 1824. — (67) HILDEBRAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 1907, 29, 447. — (68) A. LASSIEUR, *Bull. Soc. Chim. France*, 1921 (4), 29, 753. — (69) GARTENMEISTER, *Chem. Zeitung*, 87, 1281. — (70) KLING et LASSIEUR, *Chimie Industrie*, 1920, 4, 462. — (71) G. CANNERI, *Gazz. Chim. Italiana*, 1922, 52, 266. — (72) P. E. BROWNING et H. E. PALMER, *Z. anorg. Chem.*, 1909, 53, 218.

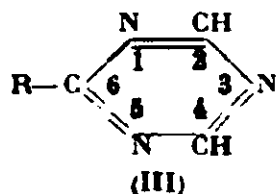
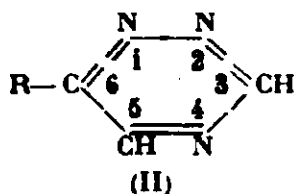
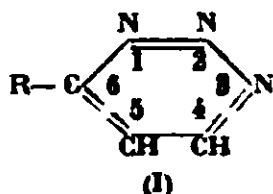
N° 37. — Contribution à l'étude des as-triazines. — I. Dérivés monoalcoylés-2 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1, 2, 4; par M. Eugène CATTELAÏN (13.10.43).

Généralités sur les dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines 1.2.4 (dioxotriazines) et les thiocéto-3-céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 (sulfoxytriazines). Préparation et propriétés des dérivés monoalcoylés-2 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (benzylsulfoxytriazine).

INTRODUCTION.

Définitions. — Les triazines sont des composés organiques hétérocycliques représentés schématiquement par un cycle hexagonal comprenant trois atomes d'azote.

Suivant la position respective des atomes d'azote, on distingue trois séries d'isomères :

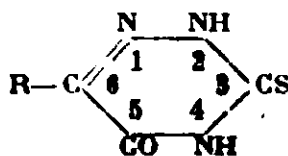
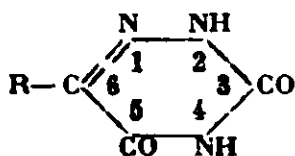


1° Les *triazines-1.2.3* ou triazines à atomes d'azote voisins ou *v-triazines* (triazines vicinales) ou *β-triazines* (I).

2° Les *triazines-1.2.4* ou triazines asymétriques ou *as-triazines* ou *α-triazines* (II).

3° Les *triazines-1.3.5* ou triazines symétriques ou *s-triazines* ou *cyanidines* (III). Seules les triazines asymétriques renfermant soit deux atomes d'oxygène en position 3.5, soit un atome de soufre et un atome d'oxygène en positions 3 et 5 ont fait l'objet de cette étude.

Les schémas suivants représentent les deux séries d'hétérocycles avec leur numérotation conventionnelle :



Nomenclature. — Adoptant les règles de nomenclature formulées par l'*Union internationale de Chimie* en 1930 (Commission de Liège) (I), la désignation systématique des deux hétérocycles au cours de ce travail sera la suivante :

1° *Dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4*

au lieu de :

Alcoyl (ou aryl)-dioxo-*as*-triazines.

2° *Thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4*

au lieu de :

Alcoyl (ou aryl)-sulfoxy-*as*-triazines.

Historique. — Avant que J. Bougault ne fit connaître sa méthode de préparation des dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4, deux de ces composés avaient été obtenus : l'un, la dioxo-3.5 méthyl-6 triazine-1.2.4, par Thiele et Bailey (2) en 1898, l'autre, l'(*α*-méthyl) éthyl-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4, par Locquin (3) en 1906.

1° **Travail de Thiele et Bailey.** — Synthèse de la dioxo-3.5 méthyl-6 triazine-1.2.4.

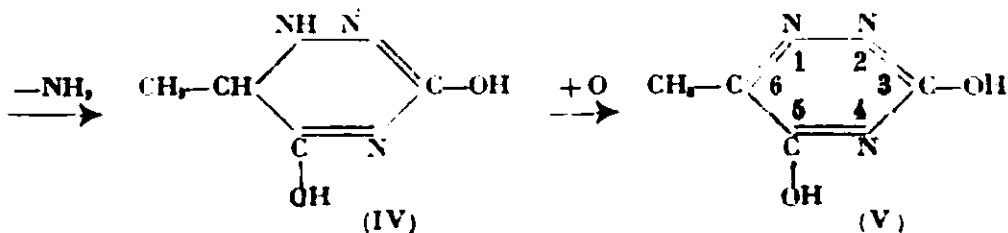
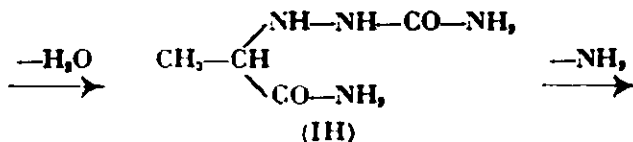
La méthode utilisée par les auteurs est la suivante :

a) Formation, par fixation d'une molécule d'acide cyanhydrique sur une molécule d'acétaldéhyde-semicarbazone (I), du nitrile carbonamidohydrazopropionique (ou nitrile *α*-semicarbazidopropionique) (II).

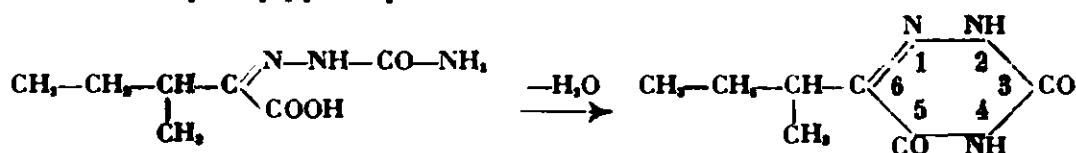
b) Transformation du nitrile, par fixation d'une molécule d'eau, en amide carbonamidohydrazopropionique (ou amide *α*-semicarbazidopropionique) (III).

c) Cyclisation, par perte d'une molécule d'ammoniaque, et obtention, sous sa forme tautomère oxhydrilée, d'un dérivé triazinique, la dioxo-3.5 méthyl-6 dihydro-1.6 triazine-1.2.4 (IV).

d) Transformation de ce dernier composé, par oxydation, en dioxo-3.5 méthyl-6 triazine-1.2.4 (V) :

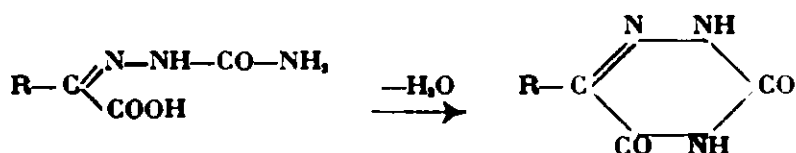


2° *Travail de Locquin.* — Synthèse de l'(α -méthyl) éthyl-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4. Cette synthèse a été réalisée par action de la potasse, à chaud, sur la semicarbazone de l'acide méthyléthylpyruvique :

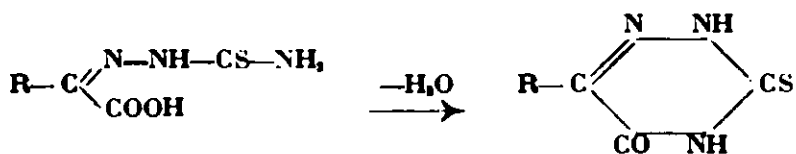


Ce composé fut considéré à tort par Locquin comme une lactame, puisqu'il ne fournit pas, par hydrolyse, d'acide aminé.

3° *Travaux de Bougault et de ses collaborateurs.* — En 1914, J. Bougault (4), sans avoir eu connaissance du travail de Locquin, montra que l'action des solutions alcalines diluées sur les semicarbazones des acides α -cétoniques constituait une méthode générale d'obtention des dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 :



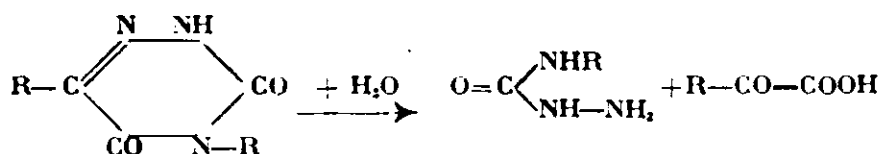
En 1928, J. Bougault et L. Daniel (5) découvrirent que, par un semblable processus, on pouvait obtenir les thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4, en déshydratant les thiosemicarbazones des acides α -cétoniques :



Deux séries organiques nouvelles se trouvaient ainsi créées et d'accès facile.

J. Bougault (5) signala d'abord que les dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 possédaient une acidité faible généralement déplaçable par le gaz carbonique et ne permettant pas de titrer acidimétriquement ces composés avec une exactitude suffisante.

Il établit que l'alcoylation directe de ces composés monoacides donnait naissance, en premier lieu, à un dérivé monoalcoylé, doué d'une faible acidité, puis à un dérivé dialcoylé. Il détermina, par hydrolyse, la position du groupement alcoylé dans les dérivés monosubstitués; en effet, l'action prolongée des alcalis dilués conduit aux alcoyl-4 semicarbazides :



dont il effectua, en outre, la synthèse.

J. Bougault montra, d'autre part, avec L. Daniel (7), que l'alcoylation des thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 au moyen des halogénures d'alcoyle conduisait vraisemblablement à un dérivé S-alcoylé. Ils ne l'isolèrent pas et ne précisèrent pas le sens de l'énolisation.

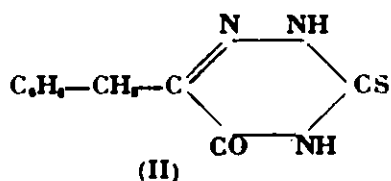
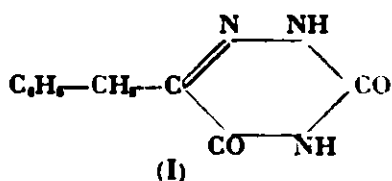
La différence entre les deux cycles commençait à se préciser, les dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 ne semblant pas s'énoliser, les thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 fonctionnant, au contraire, sous forme thiolique.

Par la suite, les produits d'hydrogénation de diverses dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 et thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 issues d'acides α -cétoniques différents ainsi que l'action de certains réactifs tels que le brome en milieu alcalin, le réactif de Nessler furent étudiés par L. Daniel (8), J. Bougault et L. Popovici (9), L. Popovici (10). De nouvelles dioxo-3.5 alcoyl-6 triazines-1.2.4 et thiocéto-3 céto-5 alcoyl-6 triazines-1.2.4 furent enfin préparées par M. Girard (11), E. Cattelain (12) et A. Godfrin (13).

Au cours de nos recherches (14) sur les dérivés obtenus à partir d'un nouvel acide α -cétonique, l'acide oxo-1 anisyl-2 *n*-butyrique ou acide (*p*-méthoxyphényl) méthylpyruvique, notre attention fut attirée sur une propriété nouvelle des thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 et de leurs dérivés S-alcoylés (hydrolyse en milieu chlorhydrique), qui nous engagea à entreprendre une étude

plus complète de cet hétérocycle. C'est l'ensemble de ces recherches et leurs résultats essentiels qui seront exposés dans une suite de mémoires.

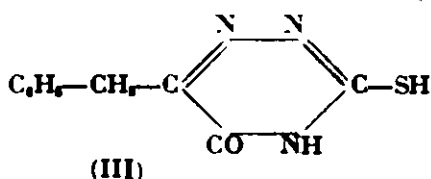
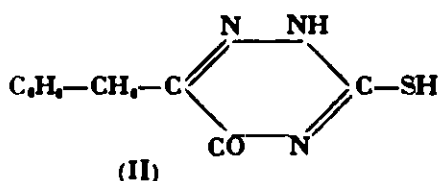
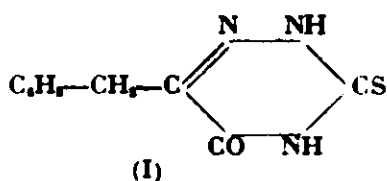
Nos recherches sur les deux hétérocycles ont été effectuées à partir des dérivés monobenzylés-6 de la dioxo-3,5 triazine-1,2,4 (benzylodioxytriazine) (I) et de la thiocéto-3 céto-5 triazine-1,2,4 (benzylsulfoxytriazine) (II) :



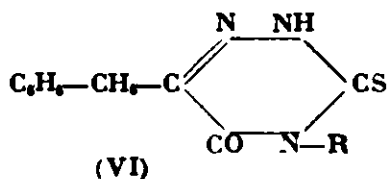
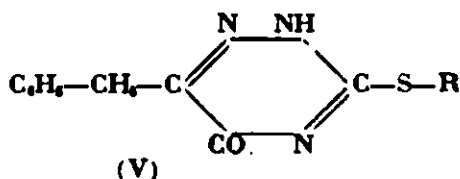
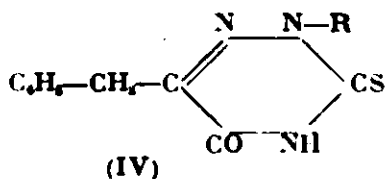
obtenues par cyclisation de la semicarbazone et de la thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique. $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---CO---COOH}$.

PARTIE THÉORIQUE.

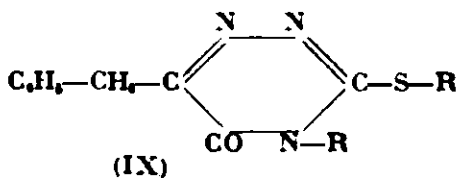
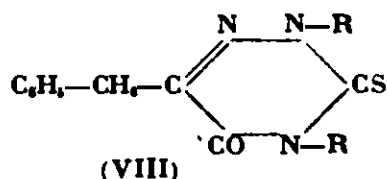
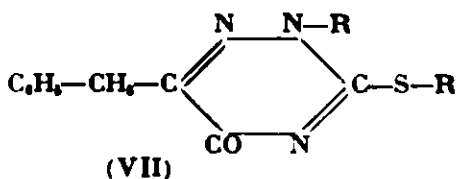
La thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1,2,4 possède deux atomes d'hydrogène substituables et susceptibles de s'énoliser. Trois schémas peuvent être adoptés pour la représenter (I, II, III) :



La théorie permet de prévoir trois dérivés monoalcoylés (IV, V, VI) :



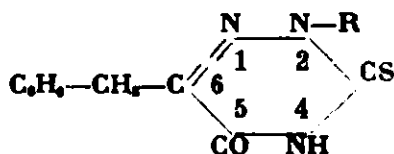
et trois dérivés dialcoylés (VII, VIII, IX) :



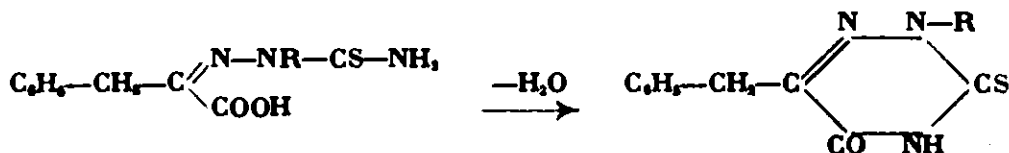
isomères de position.

C'est ce que confirme l'expérience; nous avons pu, en effet, préparer tous les dérivés monoalcoylés et dialcoylés isomères de position de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1,2,4.

Dérivés monoalcoylés-2.

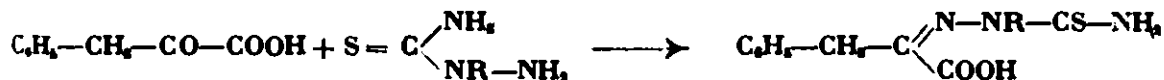


Préparation. — Les dérivés monoalcoylés-2 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 ont été obtenus exclusivement par *déshydratation*, au moyen des alcalis dilués, des alcoyl-2 thiosemicarbazones de l'acide phénylpyruvique (15):



1° *Synthèse des alcoyl-2 thiosemicarbazides.* — Nous avons indiqué (16) précédemment, une méthode générale de préparation de ces composés qui n'avaient pas encore été décrits.

2° *Combinaison des alcoyl-2 thiosemicarbazides avec l'acide phénylpyruvique.* — Les alcoyl-2 thiosemicarbazides se combinent avec l'acide phénylpyruvique en donnant des alcoyl-2 thiosemicarbazones:



Les alcoyl-2 thiosemicarbazones de l'acide phénylpyruvique sont très solubles dans l'alcool éthylique, l'acétone, l'éther, insolubles dans l'eau à froid, solubles à chaud. Elles décomposent les carbonates et bicarbonates alcalins.

3° *Cyclisation des alcoyl-2 thiosemicarbazones de l'acide phénylpyruvique.* — Fait curieux, alors que la transformation de la thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique en thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 nécessite un contact prolongé à froid ou une ébullition de plusieurs heures avec un excès d'alcali, la cyclisation des alcoyl-2 thiosemicarbazones de l'acide phénylpyruvique est immédiate; elle s'effectue à froid et sans addition d'alcali en excès.

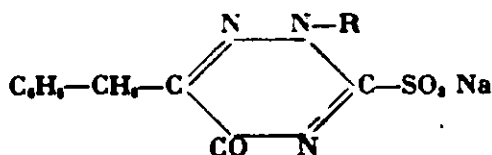
Il suffit de dissoudre l'alcoyl-2 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique dans la quantité théorique de soude diluée puis d'ajouter un léger excès d'acide chlorhydrique ou acétique dilué qui provoque aussitôt la précipitation du dérivé monoalcoylé-2 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Propriétés. — Les dérivés monoalcoylés-2 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool fort, peu solubles à froid dans l'alcool à 70°, très solubles à chaud dans le même solvant, ce qui permet leur purification. Ils sont solubles dans les alcalis dilués et reprécipitent sous l'action d'un courant de gaz carbonique, ce qui démontre qu'ils sont très faiblement acides, suffisamment toutefois pour permettre un titrage en présence de phénolphtaléine.

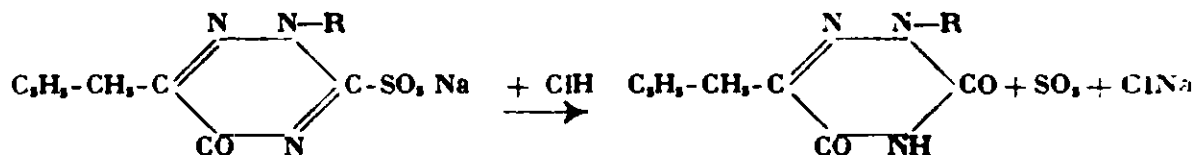
Hydrogénation. — L'amalgame de sodium est *sans action* sur ces composés (17); il est également sans action hydrogénante sur les alcoyl-2 thiosemicarbazones de l'acide phénylpyruvique, mais l'alcali libéré provoque leur cyclisation par déshydratation.

Oxydation. — Sous l'action ménagée du brome en milieu alcalin (3 molécules), les dérivés monoalcoylés-2 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (une molécule) sont transformés en dérivés correspondants de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Il y a formation intermédiaire d'un dérivé sulfoné, stable en milieu alcalin:

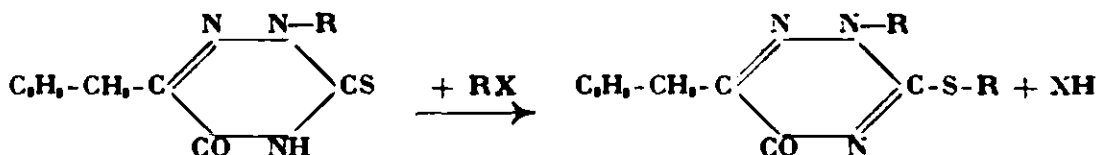


et décomposable par addition d'un acide fort à sa solution alcaline avec précipitation du dérivé monoalcoylé-2 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et dégagement d'anhydride sulfureux:



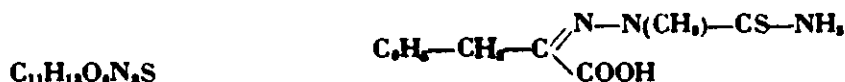
La même réaction d'oxydation est obtenue par action de l'iode *en milieu alcalin* (3 molécules d'iode pour une molécule de dérivé monoalcoylé-2) et suivant un processus identique (formation intermédiaire d'un dérivé sulfoné).

Alcoylation. — L'alcoylation des dérivés monoalcoylés-2 conduit aux dérivés dialcoylés-2.3 :



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Méthyl-2 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique.



PM : 251

Préparation. — L'acide phénylpyruvique $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CO-COOH}$ est préparé suivant la méthode d'Erlenmeyer (18), améliorée par J. Bougault (19).

On fait dissoudre à chaud 1,070 g de méthyl-2 thiosemicarbazide (1/100^e de molécule) dans 50 cm³ d'eau additionnée de 2 cm³ d'acide acétique. Le liquide bouillant est filtré dans une solution de 1,860 g de phénylpyruvate de sodium (1/100^e de molécule), dans 20 cm³ d'eau distillée.

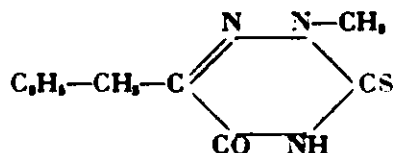
Après deux heures de repos, le précipité qui s'est formé est recueilli dans un entonnoir de Buchner, lavé à l'eau distillée, puis dissous au bain-marie dans l'alcool à 70° bouillant. La méthyl-2 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique précipite très rapidement sous forme cristalline par refroidissement.

Propriétés. — Cristaux incolores, se sublimant dès 230°-240° et fondant vers 250° (avec décomposition), très solubles dans l'alcool éthylique, l'acétone, l'éther, insolubles dans l'eau à froid, solubles à chaud.

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 249 Calculé 25

Dérivé monométhylé-2 de la thiocéto-3 céto-3 benzyl-6 triazine-1.2.4.

C₁₁H₁₁ON₂S

PM : 233

Préparation. — On délaie 2,510 g de méthyl-2 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique (1/100^e de molécule) dans 50 cm³ d'eau distillée. On fait dissoudre par addition d'une solution de soude normale jusqu'à virage de la phénolphthaléine.

On ajoute un très léger excès d'alcali et on laisse en contact pendant deux heures. On précipite le dérivé monométhylé-2 soit par addition d'acide acétique dilué, soit par un courant de gaz carbonique.

Purification par dissolution dans l'alcool à 70° bouillant.

Propriétés. — Cristaux incolores, fondant à 152°₅, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool fort, peu solubles à froid dans l'alcool à 70°, très solubles à chaud dans le même solvant.

Au début de la cristallisation dans l'alcool à 70°, on observe deux sortes de cristaux, les uns tubulaires et épais, les autres sous forme d'aiguilles disposées en nœud de cravate. La forme stable définitive est celle en cristaux tabulaires.

Analyse :

Trouvé C 56,48 H 4,93 N 17,81 S 13,65.
(pour $C_{11}H_{11}OH_2S$).

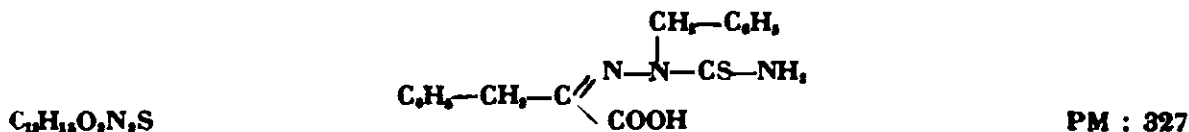
Calculé C 56,65 H 4,72 N 18,02 S 13,73

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 233 Calculé 233.

Hydrogénation. — L'amalgame de sodium est sans action sur ce composé.

Oxydation. — L'oxydation du dérivé monométhylé-2 par le brome en milieu alcalin et l'iode en milieu alcalin conduit au dérivé correspondant de la dioxy-3,5 benzyl-6 triazine-1, 2, 4, composé cristallin fondant à 137° (préparation décrite ultérieurement). Même technique que pour l'oxydation du dérivé monobenzylé-2.

Benzyl-2 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique.

Préparation. — On fait dissoudre à chaud 1,810 g de benzyl-2 thiosemicarbazide (1,100° de molécule) dans 50 cm³ d'eau distillée additionnée de 2 cm³ d'acide acétique. Le liquide bouillant est filtré dans une solution de 1,860 g de phénylpyruvate de sodium dans 20 cm³ d'eau distillée.

On observe rapidement un précipité floconneux qu'on recueille dans un entonnoir de Buchner et qu'on lave à l'eau distillée. Dessiccation à l'étuve à 50°.

Le filtrat ne précipite pas par addition d'acide chlorhydrique dilué (absence d'acide phénylpyruvique), ce qui prouve que la combinaison de la benzyl-2 thiosemicarbazide avec le phénylpyruvate de sodium est complète.

Propriétés. — Cristaux incolores, fondant à 174°, très solubles dans l'alcool éthylique, l'acétone, l'éther, insolubles dans l'eau à froid, solubles à chaud.

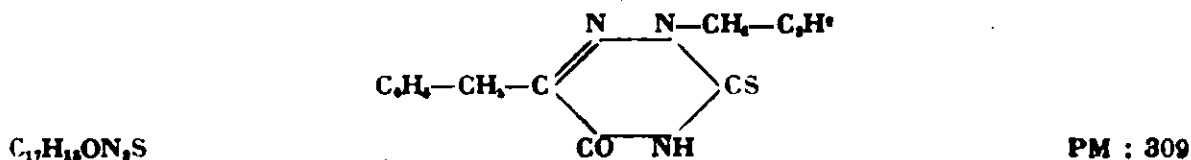
Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 327 Calculé 327

La benzyl-2 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique se cyclise avec une très grande facilité à froid, sous l'action des alcalis dilués :

Le composé obtenu précédemment est délayé dans une petite quantité d'eau et dissous par addition de soude normale jusqu'à virage de la phénolphthaléine.

Le précipité qui se forme par addition d'acide acétique dilué est recueilli dans un entonnoir de Buchner et lavé à l'eau distillée, puis dissous dans l'alcool à 70° à l'ébullition. Le composé cristallin qui précipite par refroidissement est non la benzyl-2 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique, mais le dérivé monobenzylé-2 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (P. F. : 123°).

Dérivé monobenzylé-2 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Préparation. — On délaie 3,270 g de benzyl-2 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique (1/100° de molécule) dans 100 cm³ d'eau distillée. On fait dissoudre par addition de solution de soude normale jusqu'à virage de la phénolphthaléine.

On procède ensuite à la précipitation du dérivé monobenzylé-2, soit par addition d'acide acétique dilué, soit à l'aide d'un courant de gaz carbonique.

Purification par dissolution dans l'alcool à 70° bouillant; la dibenzyl-2.6 thiocéto-3 céto-5 triazine-1.2.4 précipite rapidement à l'état cristallisé par refroidissement.

Propriétés. — Cristaux incolores, fondant à 123°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool fort, peu solubles à froid dans l'alcool à 70°, très solubles à chaud dans le même solvant.

Analyse :

Trouvé C 65,91 H 4,95 N 13,48 S 10,22

Calculé C 66,02 H 4,85 N 13,59 S

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 309 Calculé 309

Hydrogénation. — L'amalgame de sodium est sans action sur ce composé.

Oxydation.

1° Brome en milieu alcalin. — 0,309 g (1/1.000^e de molécule) de dérivé monobenzylé-2 sont dissous à chaud dans une quantité suffisante d'alcool à 95°. Le composé triazinique est ensuite précipité par addition d'eau distillée; il se trouve ainsi à l'état de microcristaux facilement solubles dans la soude diluée dont on effectue l'addition jusqu'à virage de la phénolphthaléine.

On ajoute ensuite une solution diluée d'hypobromite de sodium jusqu'à décoloration de la liqueur. On vérifie que l'addition de quelques gouttes d'indicateur ne produit aucune recoloration de la solution.

Le précipité formé par addition d'un léger excès d'acide chlorhydrique à 50 0/0 (on observe un dégagement de gaz sulfureux) est lavé à l'eau distillée et purifié par dissolution, à chaud, dans l'alcool à 50°.

Le composé cristallisé obtenu fond à 112°-113°; il ne renferme pas de soufre. Il est constitué par le dérivé monobenzylé-2 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (épreuve du point de fusion du mélange) dont la préparation sera décrite ultérieurement.

2° Iode en milieu alcalin. — 0,309 g (1/1.000^e de molécule) de dérivé monobenzylé-2 sont dissous à chaud dans 10 cm³ d'une solution de carbonate de sodium anhydre à 20 0/0 additionnée de 20 cm³ d'eau distillée.

On ajoute alors 70 cm³ (soit un excès de 10 cm³) de solution d'iode N/10; on constate la formation d'un précipité qui se dissout par agitation. Après un contact d'un quart d'heure, on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique à 50 0/0 (on observe un dégagement de gaz sulfureux); le précipité formé est lavé à l'eau distillée et purifié par dissolution dans l'alcool à 50°.

Composé cristallisé, fondant à 112°-113°, ne renfermant pas de soufre et constitué par le dérivé monobenzylé-2 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (épreuve du point de fusion du mélange).

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1931 (4), 49, 1016. — (2) J. THIELE et J. BAILEY, *Liebigs Ann.*, 1898, 203, 75. — (3) R. LOCQUIN, *Bull. Soc. chim.*, 1906 (3), 25, 964. — (4) J. BOUGAULT, *Comptes rendus*, 1914, 159, 83 et 631; *Ann. Chim.*, 1916 (9), 5, 317; *Journ. Pharm. Chim.*, 1915 (7), 11, 5. — (5) J. BOUGAULT et L. DANIEL, *Comptes rendus*, 1928, 126, 151. — (6) J. BOUGAULT, *Comptes rendus*, 1915, 160, 625 et *Ann. Chim.*, 1916 (9), 5, 325. — (7) J. BOUGAULT et L. DANIEL, *loc. cit.* — (8) L. DANIEL, Sur les sulfoxytriazines dérivées des thiosemicarbazones des acides α-cétoniques. Thèse de Doctorat de l'Université (Pharmacie), Paris, 1928. — (9) J. BOUGAULT et L. POPOVICI, *Comptes rendus*, 1929, 129, 186. — (10) L. POPOVICI, *Ann. chim.*, 1932 (10), 12, 183. — (11) M. GIRARD, *Comptes rendus*, 1932, 206, 1303. — (12) E. CATTELAÏN, *Comptes rendus*, 1938, 207, 998 et 1941, 212, 551. — (13) A. GODFRIN, Contribution à l'étude des dérivés des acides α-cétoniques en série aliphatique. Thèse de Doctorat de l'Université (Pharmacie), Paris, 1939 et *Journ. Pharm. Chim.*, 1939 (8), 20, 321. — (14) E. CATTELAÏN, *Comptes rendus*, 1938, 207, 998. — (15) E. CATTELAÏN, *Comptes rendus*, 1940, 210, 301. — (16) E. CATTELAÏN, *Comptes rendus*, 1939, 202, 799. — (17) E. CATTELAÏN, *Comptes rendus*, 1942, 214, 429. — (18) E. ERLÉNMEYER sen., *Liebigs Ann.*, 1892, 271, 172. — (19) J. BOUGAULT, *Journ. Pharm. Chim.*, 1914 (7), 10, 302.

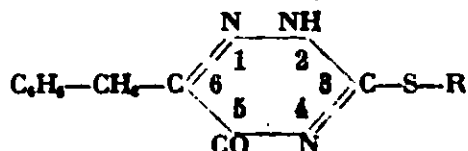
Faculté de Pharmacie de Paris.
Laboratoire du Professeur Bougault.

N° 38. — Contribution à l'étude des αs-triazineas (1). — II. Dérivés monoalcoylés-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1, 2, 4; par M. Eugène CATTELAÏN (13.10.43).

Préparation et propriétés des dérivés monoalcoylés-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (benzylsulfoxytriazine).

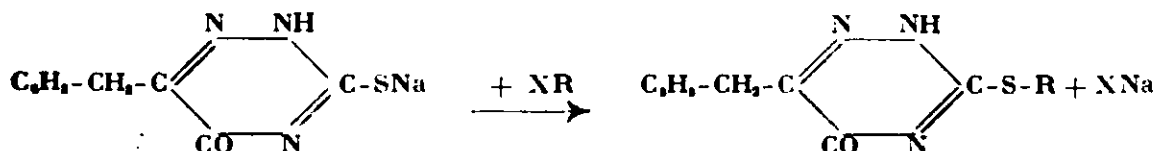
PARTIE THÉORIQUE.

Dérivés monoalcoylés-3.



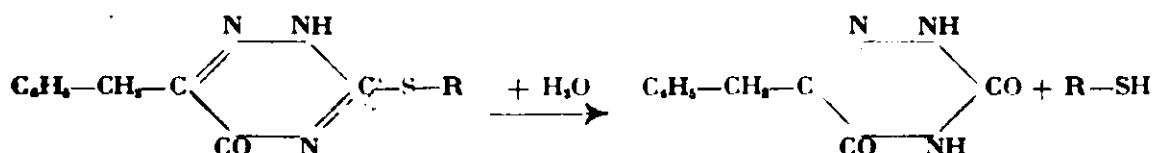
Préparation. — Trois méthodes permettent de les obtenir :

1° *Alcoylation de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.* — Si l'on traite le sel de sodium de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine 1.2.4 par un halogénure d'alcoyle, le soufre prend la forme thiolique et l'on obtient un dérivé monoalcoylé qui est un S-éther :



Daniel (2) avait essayé de préparer les dérivés S-alcoylés de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4. Les propriétés qu'il attribue à ses composés (non titrables acidimétriquement, oxydables par l'hypobromite de sodium) étant différentes de celles des dérivés S-alcoylés que nous avons obtenus (titrables acidimétriquement, non oxydables par l'hypobromite de sodium) et dont la constitution a été déterminée avec certitude, nous avons cherché à identifier les corps décrits par cet auteur. Il a pu être établi qu'il avait obtenu non pas les dérivés S-alcoylés de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, mais des mélanges constitués essentiellement par le produit d'hydrolyse de ces dérivés S-alcoylés, la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

En effet, la technique utilisée par Daniel (chauffage en tube scellé du sel de sodium de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 avec un excès d'halogénure d'alcoyle) conduit à la formation d'hydracide, lequel hydrolyse, même à de faibles concentrations, les dérivés S-alcoylés qui s'étaient formés dans une première phase avec formation de dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et libération d'alcoylmercaptan :



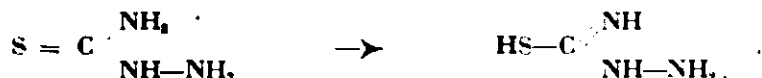
Nous avons montré qu'il est essentiel, pour éviter cette hydrolyse, d'opérer à froid avec un léger défaut d'halogénure d'alcoyle. Ces considérations nous ont engagé à étudier d'une façon systématique la formation de ces dérivés S-alcoylés.

2° *Déshydratation de la méthyl-3 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique.* — Le dérivé monométhylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 peut être préparé par cyclisation de la méthyl-3 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique.

Freund et Paradies (3) ont montré que l'action directe de l'iodure de méthyle sur la thiosemicarbazide conduit à l'iodhydrate de méthyl-3 thiosemicarbazide auquel ils attribuent la formule : $\text{CH}_3\text{N}_3\text{S}(\text{CH}_3)\text{IH}$.

Il est vraisemblable que l'action de l'iodure de méthyle sur la thiosemicarbazide s'effectue de la façon suivante :

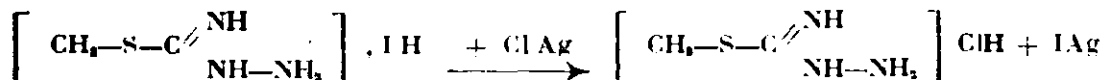
1° *Thiolisation de la thiosemicarbazide :*



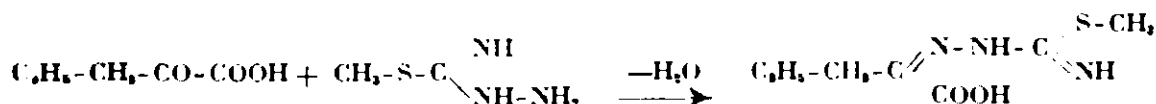
2° *Formation d'iodhydrate de méthyl-3 thiosemicarbazide :*



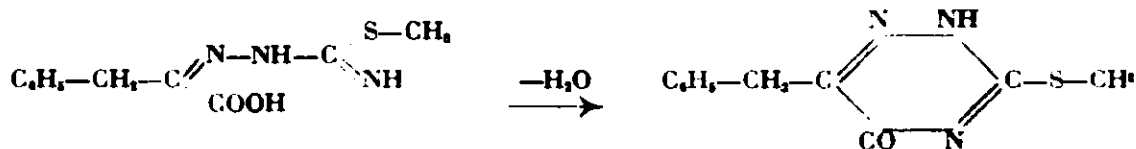
Ce composé ne décompose pas les carbonates et bicarbonates alcalins; il se prête à un titrage acidimétrique. Il se transforme en chlorhydrate par digestion de la solution aqueuse avec du chlorure d'argent fraîchement précipité :



L'iodhydrate de méthyl-3 thiosemicarbazide se combine aisément à l'acide phénylpyruvique en donnant la thiosemicarbazone correspondante :



Cette thiosemicarbazone, facilement titrable par acidimétrie, se cyclise d'une façon inattendue. L'action prolongée d'un alcali dilué ne provoque pas la déshydratation, comme dans le cas des thiosemicarbazones et des alcoyl-2 et -4-thiosemicarbazones de l'acide phénylpyruvique, mais elle se déshydrate avec facilité, suivant un processus exceptionnel, soit quand on la dissout à chaud dans l'alcool à 95°, le dérivé monoalcoylé-3 précipitant par refroidissement, soit lorsqu'on la chauffe au voisinage de son point de fusion :



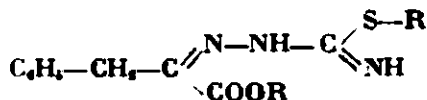
Deux formules possibles permettent de représenter la méthyl-3 thiosemicarbazide :



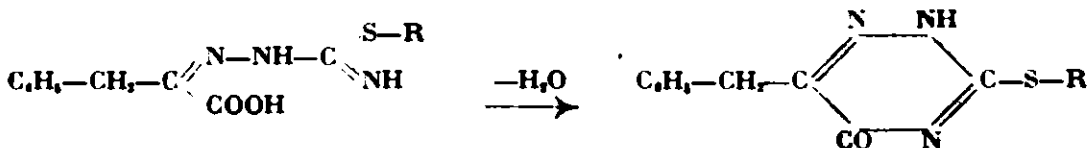
La cyclisation de la méthyl-3 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique par déshydratation conduit au même dérivé S-alcoylé que celui obtenu par alcoylation de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4. Ce fait montre que la thiollisation de la thiosemicarbazide s'effectue au dépens d'un hydrogène en 4 (formule I).

3° *Alcoylation de la thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique.* — On peut enfin préparer les dérivés monoalcoylés-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 par alcoylation de la thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique, cette alcoylation étant suivie immédiatement d'une cyclisation.

On pouvait se demander quel serait le résultat de l'alcoylation de la thiosemicarbazone d'un acide α -cétonique. Deux possibilités pouvaient être envisagées, soit l'éventuelle obtention d'un dérivé dialcoylé de la forme :



soit, si l'alcoylation au soufre s'effectuait en premier lieu, la cyclisation du dérivé S-alcoylé :



étant donné que l'on opère en milieu alcoolique et à chaud, conditions propices, comme il a été signalé, à la cyclisation de la thiosemicarbazone-3-substituée de l'acide phénylpyruvique.

L'expérience a montré que l'on pouvait obtenir, avec d'excellents rendements, le dérivé S-substitué de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 par alcoylation de la thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique en milieu carbonaté.

Cette méthode de préparation des dérivés monoalcoylés de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 serait la méthode de choix si l'on se proposait de préparer dans les meilleures conditions des quantités quelque peu importantes d'un dérivé S-alcoylé puisqu'elle évite plusieurs manipulations s'effectuant obligatoirement avec des pertes.

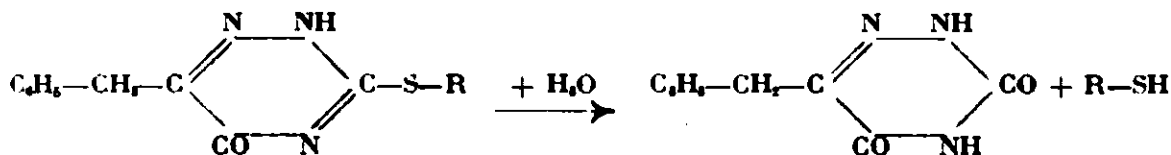
De plus, comme nous le verrons plus loin, on peut passer aisément des dérivés S-alcoylés à la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 par simple hydrolyse. Ces deux opérations, simples et pratiquement quantitatives, alcoylation et hydrolyse, permettent d'obtenir, à partir des thiosemicarbazones des acides α -cétoniques, les dioxo-3.5 alcoyl-6 triazines-1.2.4 correspondantes.

Il est intéressant aussi d'observer que la labilité de l'hydrogène thiolique se montre supérieure à celle de l'hydrogène acide dans la molécule des thiosemicarbazones d'acides α -cétoniques.

Propriétés. — Composés incolores, cristallins, à saveur amère. Leur solubilité dans les solvants usuels est, en général, plus grande que celle de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

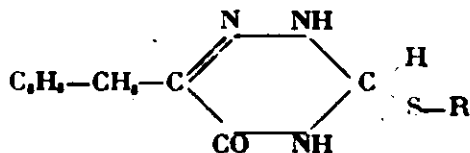
Les dérivés monoalcoylés-3 sont titrables par acidimétrie en présence de phénol-phtaléine. Leurs sels de sodium sont décomposés par l'acide acétique.

Hydrolyse. — Sous l'action de l'acide chlorhydrique, en milieu hydroalcoolique et à chaud, les dérivés monoalcoylés-3 subissent une hydrolyse particulière qui éclaire leur constitution: il y a formation de dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et libération d'alcoylmercaptan (4):



La réaction est quantitative. Cette propriété essentielle des dérivés monoalcoylés-3 nous a permis de préciser avec certitude la constitution des trois dérivés dialcoylés isomères de position que nous avons, par la suite, préparés.

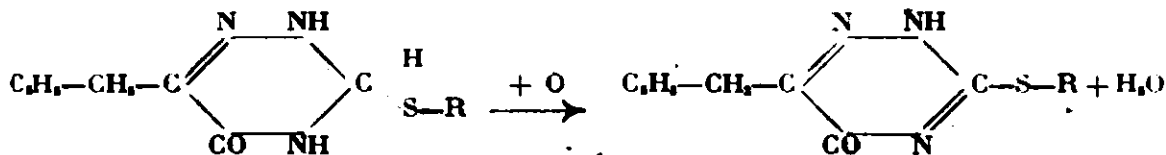
Hydrogénation. — Sous l'action de l'amalgame de sodium, ces dérivés fixent deux atomes d'hydrogène en position 3.4, *sans qu'il y ait ouverture de l'hétérocycle* (5); on obtient ainsi le dérivé monoalcoylé-3 de la thiocto-3 dihydro-3.4 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4:



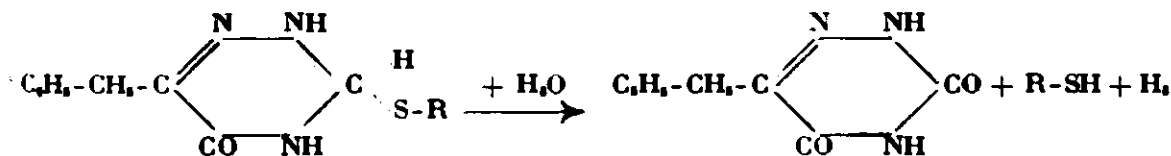
En effet:

1° Le produit d'hydrogénation n'est plus titrable par acidimétrie;

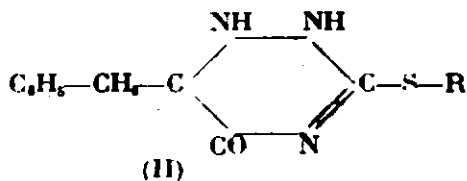
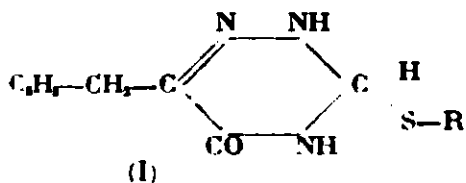
2° Par oxydation ménagée au moyen de l'iode en milieu alcalin, il régénère le dérivé monoalcoylé-3 initial:



3° L'hydrolyse du composé dihydrogéné par les acides forts en milieu hydroalcoolique donne naissance à la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 avec libération d'alcoylmercaptan et *dégagement d'hydrogène*:

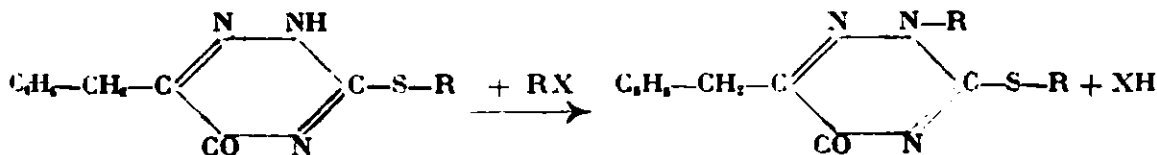


Ces faits sont en accord avec la formule (I) et non avec la formule (II).



Oxydation. — Sous l'action ménagée du brome en milieu alcalin et sous celle de l'iode en milieu alcalin, les dérivés monoalcoylés-3 ne subissent aucune altération.

Alcoylation. — Sous l'action des halogénures d'alcoyle, les dérivés monoalcoylés-3 sont transformés en dérivés dialcoylés-2.3:

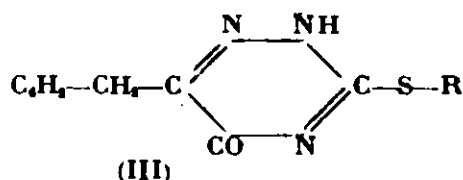
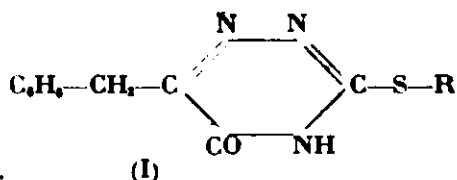


identiques à ceux obtenus par action des halogénures d'alcoyle sur les dérivés monosubstitués-2, ce qui fixe leur constitution respective.

Sels métalliques. — Il a été possible de préparer quelques sels métalliques de ces dérivés monosubstitués.

Action des électrolytes en milieu alcalin. — Les dérivés 3-substitués donnent des sels alcalins qui sont relargués facilement par addition d'un excès d'alcali, de carbonate ou de bicarbonate alcalin, etc. Cette propriété oblige à opérer en milieu suffisamment dilué lorsqu'on veut effectuer une réaction avec ces composés afin de ne pas les éliminer du champ de la réaction par relargage.

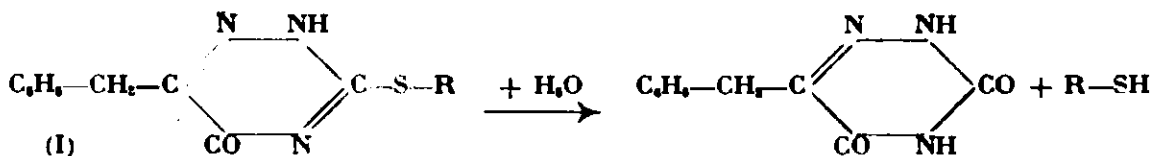
Constitution des dérivés S-alcoylés. Sens de l'énolisation. — Deux formules possibles peuvent représenter le dérivé monoalcoylé suivant le sens de l'énolisation :



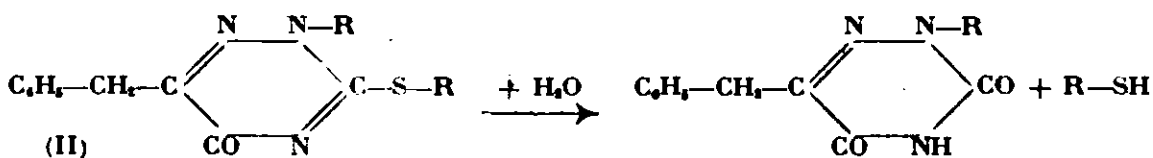
Pour fixer le choix de la constitution à adopter, nous avons utilisé (6) une propriété caractéristique des dérivés monoalcoylés-3, dialcoylés-2.3 et dialcoylés-3.4 de la thiocto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 :

En solution hydroalcoolique et en milieu acide, ces composés s'hydrolysent lentement à froid, plus rapidement à chaud, avec libération d'alcoylmercaptan et formation de dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 ou de son dérivé monoalcoylé correspondant :

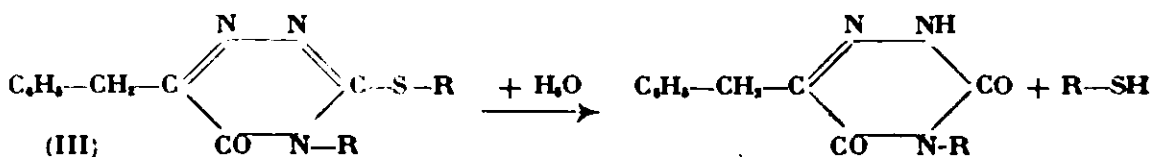
1° *Hydrolyse des dérivés monoalcoylés-3 :*



2° *Hydrolyse des dérivés dialcoylés-2.3 :*

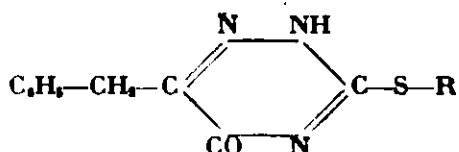


3° *Hydrolyse des dérivés dialcoylés-3.4 :*



Si l'on prépare, à partir du dérivé monoalcoylé-3 de la thiocto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, le dérivé dialcoylé, ce dernier, par hydrolyse chlorhydrique, conduira, selon le sens de l'énolisation, soit au dérivé monoalcoylé-2 (II), soit au dérivé monoalcoylé-4 (III) de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

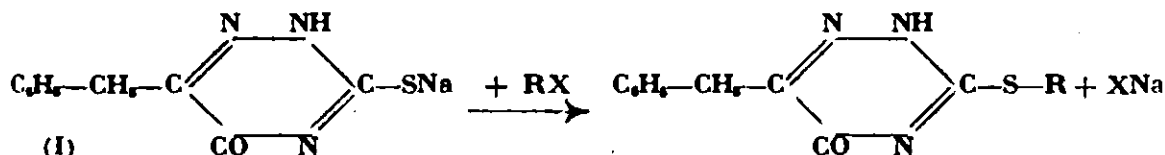
L'expérience a montré que l'on obtenait le dérivé monoalcoylé-2; la formule



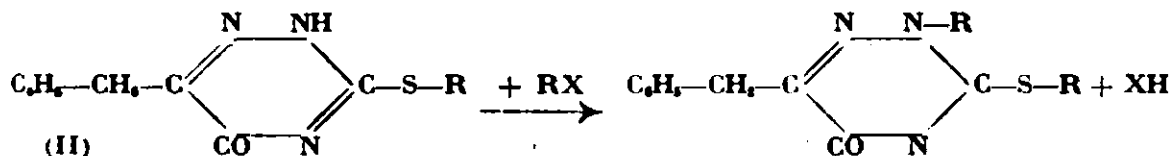
représente donc celle du dérivé monoalcoylé-3 de la thiocto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Vitesse de formation. — Les réactions secondaires susceptibles de se produire au cours de la préparation des dérivés monoalcoylés-3 tendent à libérer de l'acide

chlorhydrique dans le milieu. La réaction principale donnant naissance au dérivé monoalcoylé-3 est la suivante :



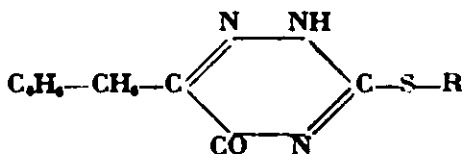
Mais l'action se prolongeant, comme on opère en présence d'un excès d'halogénure d'alcoyle, il se forme un peu de dérivé dialcoylé-2.3 au dépens du dérivé monoalcoylé-3 avec libération d'hydracide :



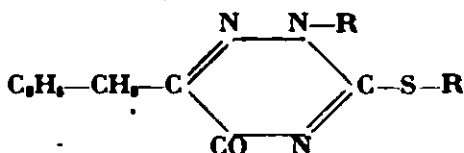
qui, même à de faibles concentrations, hydrolyse les dérivés mono- et dialcoylés. On peut donc obtenir simultanément les quatre composés suivants :

1° *Dérivés de la thiocélo-3 cétio-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 :*

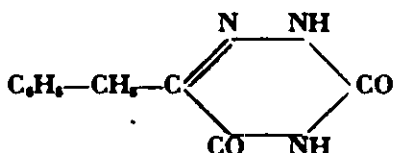
a) *Monoalcoylé-3 :*



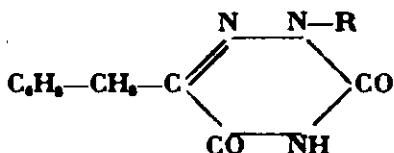
b) *Dialcoylé-2.3 :*



2° *Dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 :*



3° *Dérivé monoalcoylé-2 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 :*



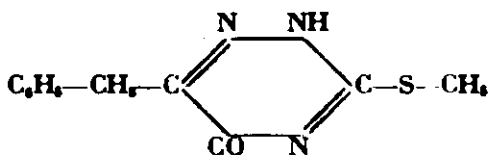
difficiles à séparer.

Il était donc intéressant d'étudier la cinétique de la réaction principale (I) en vue d'éviter les réactions secondaires (voir partie expérimentale).

L'expérience a montré que cette réaction était rapide, soit quelques heures à froid et quelques minutes à chaud.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dérivé monométhylé-3 de la thiocélo-3 cétio-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.



I. PRÉPARATION.

A. — *Alcoylation de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.*

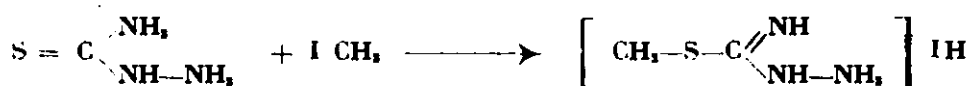
4 g de thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (1/50^e de molécule) sont dissous dans 20 cm³ d'alcool à 95°. La solution est neutralisée par addition de lessive de soude à 33 0/0 jusqu'à virage de la phénolphthaléine, puis additionnée d'un léger excès, soit 1 cm³, d'iode de méthyle.

La solution limpide est introduite dans un tube à essai qui est scellé. On laisse au repos pendant 24 heures sans chauffer; on constate l'apparition d'un abondant précipité que l'on recueille dans un entonnoir de Buchner et qu'on lave à l'eau pour éliminer le sel de sodium de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et l'iode de sodium.

Purification par dissolution à chaud dans l'alcool à 96°.

B. — *Déshydratation de la méthyl-3 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique.*

a) *Préparation de l'iodhydrate de méthyl-3 thiosemicarbazide.* — La méthode utilisée est celle de Freund et Paradis (7). Elle consiste à combiner l'iode de méthyle avec la thiosemicarbazide :

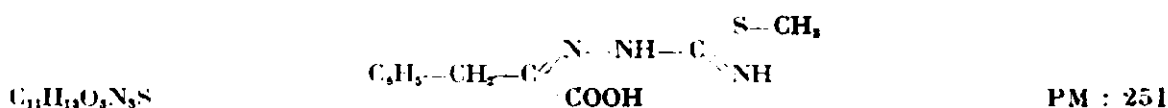


On fait dissoudre dans une quantité suffisante d'alcool absolu des quantités équimoléculaires de thiosemicarbazide (8) et d'iode de méthyle. On porte à ébullition que l'on maintient pendant environ trois quarts d'heure. Après filtration et refroidissement, on obtient un précipité d'iodhydrate de méthyl-3 thiosemicarbazide sous forme d'une bouillie cristalline; les cristaux sont essorés et desséchés à l'étuve à 60°. Rendement : 90 0/0.

L'iodhydrate de méthyl-3 thiosemicarbazide fond à 140°. Ce composé étant très soluble dans l'eau, il importe d'utiliser pour sa préparation de l'alcool éthylique rigoureusement anhydre.

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 233 Calculé 233

b) *Préparation de la méthyl-3 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique.*

On fait dissoudre 4,500 g d'iodhydrate de méthyl-3 thiosemicarbazide (1/50^e de molécule) dans 30 cm³ d'eau distillée. On dissout, d'autre part, 3,700 g de phénylpyruvate de sodium (1/50^e de molécule) dans le même volume d'eau distillée; on mélange les deux solutions.

La méthyl-3 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique ne précipite que lentement, l'acidulation chlorhydrique n'accélérant pas cette précipitation qui est complète au bout de deux jours. On recueille les cristaux dans un entonnoir de Buchner, on les lave avec un peu d'eau distillée et on les fait sécher à l'étuve à 50°.

Propriétés. — Composé jaunâtre, fondant à 180°, peu soluble dans l'eau, se dissolvant très difficilement dans l'alcool absolu à chaud qui produit sa cyclisation par déshydratation.

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 249,5 Calculé 251

c) *Préparation du dérivé monométhylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.* — 1° *Déshydratation au moyen de l'alcool à 95° bouillant.* — La méthyl-3 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique est dissoute à chaud dans une quantité suffisante d'alcool à 95°, solvant dans lequel ce composé est peu soluble à froid. Par refroidissement, le dérivé méthylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 précipite à l'état pur sous forme cristalline : même point de fusion (épreuve du point de fusion du mélange) et même poids moléculaire que le composé obtenu par alcoylation directe.

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 232,8 Calculé 233

2° *Déshydratation par la chaleur.* — La méthyl-3 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique est chauffée au bain d'huile à une température légèrement supérieure à 200°. Le produit obtenu, qui est le dérivé monométhylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, peut être purifié par cristallisation dans l'alcool à 95° bouillant.

Contrairement à toutes les autres alcoylthiosemicarbazones de l'acide phénylpyruvique, la cyclisation du dérivé monométhylé-3 ne se produit pas sous l'action des alcalis dilués, comme le prouve l'expérience suivante :

0,300 g de méthyl-3 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique sont dissous dans une quantité suffisante de soude diluée ajoutée jusqu'à virage de la phénolphtaléine. Après addition d'un excès (3 cm³) de solution de soude N/10 on chauffe pendant 2 heures au bain-marie à 50°. Le précipité obtenu par refroidissement et acidulation chlorhydrique est constitué non par le dérivé monométhylé 3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, mais par la méthyl-3 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique inaltérée.

C. — *Alcoylation de la thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique.*

5,740 g de thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique (1/50^e de molécule) sont dissous à chaud dans 30 cm³ d'alcool à 95° et la solution neutralisée par addition de lessive de soude jusqu'à virage de la phénolphtaléine. On ajoute alors 3 cm³ d'iodure de méthyle c'est-à-dire une quantité légèrement supérieure à la quantité théorique; la solution se décolore immédiatement. La fiole munie d'un réfrigérant ascendant est chauffée pendant une heure au bain-marie bouillant; par refroidissement il se forme un précipité cristallin. On complète la précipitation par addition d'eau distillée.

Les cristaux sont essorés, lavés à l'alcool à 60°, puis séchés à l'étuve à 50°. Ils sont constitués par le dérivé monométhylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 à l'état pur.

II. — PROPRIÉTÉS.

Cristaux incolores, fondant à 202°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à 95° à froid.

Analyse:

Trouvé C 56,42 H 4,89 N 17,79 S 13,62 Calculé C 56,65 H 4,72 N 18,02 S 13,73
(pour C₁₁H₁₁ON₂S)

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 232 Calculé 233

Hydrolyse. — Les acides forts, même dilués, provoquent à chaud l'hydrolyse du dérivé monométhylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 avec formation de dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et libération de méthylmercaptan, comme le démontre l'expérience suivante :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 1 g de dérivé monométhylé-3 que l'on fait dissoudre dans 60 cm³ d'alcool à 95°; on ajoute 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (*d* : 1,19) et on porte le liquide à l'ébullition que l'on maintient pendant une heure; il se dégage une odeur très nette de mercaptan. Par refroidissement, il se forme un dépôt cristallin; on complète la précipitation par addition de 20 cm³ d'eau distillée. Les cristaux sont recueillis, lavés à l'alcool à 60° et séchés à l'étuve à 50°.

Le composé obtenu, qui ne contient plus de soufre, est constitué par de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 que l'on a identifiée :

1° Par l'épreuve du point de fusion du mélange (P. F. = 208°);

2° Par transformation en dérivé monométhylé-4 (P. F. = 117°): alcoylation au moyen de l'iodure de méthyle.

Le méthylmercaptan a été caractérisé :

Analyse :

Trouvé C 58,09 H 5,39 N 16,82 S 12,81 Calculé C 59,29 H 5,26 N 17 S 12,95
(pour $C_{13}H_{10}ON_2S$)

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

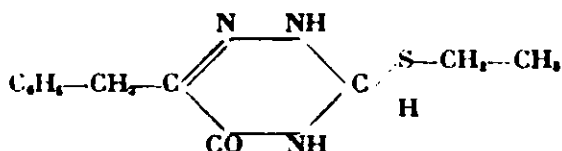
Trouvé 247 Calculé 247

Hydrolyse. — L'action des acides forts, même dilués, provoque, à chaud, l'hydrolyse du dérivé monoéthylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 avec formation de dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et libération d'éthylmercaptan. Cette opération se réalise dans les mêmes conditions que celles décrites à propos du dérivé monométhylé-3. La dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 a été identifiée comme précédemment.

L'éthylmercaptan entraîné par la vapeur d'eau a été séparé par décantation, déshydraté par agitation avec du sulfate de sodium anhydre, rectifié et caractérisé :

- 1° Par son point d'ébullition (37° sous 760 mm);
- 2° Par sa transformation en éthylmercaptide de bismuth $(CH_3CH_2S)_2Bi$: aiguilles jaunes (Klason) (11);
- 3° Au moyen de la réaction de Rathke (12) : coloration bleue avec une solution alcoolique diluée de perchlorure de fer.

Hydrogénation. — Sous l'action de l'amalgame de sodium à 3 0/0, il y a fixation de 2 atomes d'hydrogène en position 3 et 4 et formation du dérivé monoéthylé-3 de la thiocéto-3 dihydro-3.4 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 :



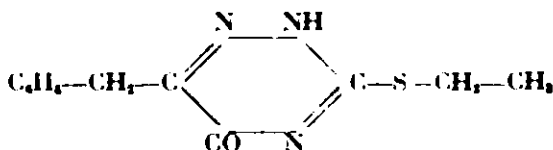
La technique utilisée est identique à celle qui sera décrite pour l'hydrogénation du dérivé monobenzylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Composé cristallisé, fondant à $108^\circ,5$, insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines, soluble à chaud, peu soluble à froid dans l'alcool à 80° , solvant qui permet sa purification.

Analyse :

Trouvé C 57,71 H 6,12 N 16,72 S 12,69 Calculé C 57,83 H 6,02 N 16,86 S 12,85
(pour $C_{13}H_{10}ON_2S$)

Oxydation. — Le brome en milieu alcalin et l'iode en milieu alcalin ne réagissent pas sur le dérivé monoéthylé-3.

Dérivé monobenzylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

$C_{17}H_{14}ON_2S$

PM : 309

PRÉPARATION.

A. — Alcoylation de la thiocéto-3 céto-5 benzyl 6 triazine-1.2.4.

4 g de thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (1/50^e de molécule) sont dissous à chaud dans 30 cm³ d'alcool à 95° ; la solution est neutralisée par addition de lessive de soude à 33 0/0 jusqu'à virage de la phénolphthaléine, puis additionnée de 2,3 cm³ de chlorure de benzyle, soit un léger excès.

L'alcoylation commence à s'effectuer dès la température ordinaire, ce que l'on constate par la décoloration de la liqueur. On chauffe à l'ébullition pendant trois heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant : prise en masse par refroidissement. On ajoute alors 5 cm³ de solution de carbonate neutre de sodium sec

à 5 0/0 et on chauffe légèrement pour faciliter la dissolution du dérivé monobenzylé partiellement enrobé de dérivé dibenzylé. On filtre et on effectue un deuxième traitement au carbonate de sodium.

Finalement on obtient un résidu constitué par une petite quantité de dérivé dibenzylé et un filtrat renfermant tout le dérivé monobenzylé que l'on précipite par addition d'un léger excès d'acide acétique à 50 0/0. Il convient de ne pas effectuer cette précipitation au moyen d'acide chlorhydrique même dilué, afin d'éviter un début d'hydrolyse.

Après essorage et dessiccation à 50°, le dérivé monobenzylé est dissous dans l'alcool à 70°; il précipite à l'état cristallin et très pur par refroidissement.

L'alcoylation s'effectue avec des rendements meilleurs si l'on remplace la soude par du carbonate de calcium qui neutralise l'acide chlorhydrique libéré par hydrolyse du chlorure de benzyle : à une solution de 4 g de thiocto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 dans 30 cm³ d'alcool à 95°, on ajoute successivement un excès de carbonate de calcium précipité et 3 cm³ de chlorure de benzyle. On chauffe pendant quatre heures au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; on n'observe, au cours de l'alcoylation, aucune odeur de mercaptan, ce qui prouve qu'il n'y a pas altération de la molécule de thiocto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

On traite ensuite, comme précédemment, la masse cristalline qui s'est déposée par refroidissement. Rendement : 3,70 g.

B. — Alcoylation de la thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique.

2,37 g de thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique (1/100^e de molécule) sont dissous à chaud dans 30 cm³ d'alcool méthylique à 98°-99°; on ajoute successivement à la solution 30 cm³ de chlorure de benzyle et 3 g de carbonate de potassium dissous dans 5 cm³ d'eau distillée.

La fiole munie d'un tube de verre servant de réfrigérant est chauffée au bain-marie bouillant pendant une demi-heure. Après refroidissement, la solution est additionnée de 5 cm³ d'eau distillée.

On obtient un précipité liquide que l'on sépare par décantation et qu'on lave à l'éther pour éliminer le chlorure de benzyle en excès. On acidule par addition d'acide chlorhydrique dilué; le précipité blanc visqueux obtenu est chauffé au bain-marie dans une capsule pour chasser toute trace d'éther, puis lavé à l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acide chlorhydrique, lavage qui doit être effectué avec soin afin d'éviter l'hydrolyse ultérieure du dérivé monobenzylé.

Finalement, on fait cristalliser le produit dans l'alcool à 60° à chaud et on le dessèche à l'étuve à 50°.

Propriétés. — Cristaux incolores, fondant à 166°-167°, insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans l'alcool à 60°.

Analyse :

Trouvé C 65,91 H 4,92 N 13,69 S 10,22 Calculé C 66,02 H 4,85 N 13,59 S 10,34
(pour C₁₇H₁₈ON₂S)

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 309 Calculé 310

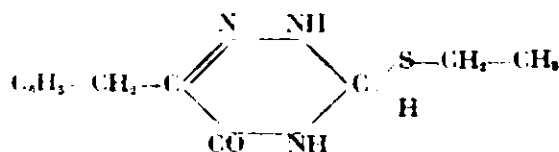
Action des électrolytes. — En solution aqueuse, le sel de sodium du dérivé monobenzylé-3 se relargue très facilement sous l'action d'un certain nombre d'électrolytes : soude en excès, carbonate ou bicarbonate de sodium, chlorure de sodium. Il est donc nécessaire, pour éviter le relargage, d'effectuer les réactions avec ce composé à partir de solutions diluées.

Hydrolyse. — Le dérivé monobenzylé-3, comme les dérivés monométhylé-3 et monoéthylé-3, est hydrolysé à chaud par les acides forts avec formation de dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 que l'on caractérise comme précédemment et de benzyl-mercaptan que l'on a identifié après déshydratation et rectification :

1° Par son point d'ébullition (194°-195° sous 760 mm);

2° Par sa transformation (oxydation au moyen de brome en solution étherée) en disulfure de benzyle C₆H₅-CH₂-S-S-CH₂-C₆H₅, cristaux incolores fondant à 71°-72° (réaction de Märker) (13).

Hydrogénation. — Sous l'action de l'amalgame de sodium à 3 0/0, il y a fixation de deux atomes d'hydrogène en position 3 et 4 et formation du dérivé monobenzylé-3 de la thiocto-3 dihydro-3.4 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 :



On délaie 1 g de dérivé monobenzylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 dans 50 cm³ d'eau distillée; après dissolution par addition de solution normale de soude jusqu'à virage de la phénolphthaléine, on ajoute 10 g d'amalgame de sodium à 3 0/0, soit environ le double de la quantité théorique.

Afin de déterminer s'il y a eu fixation d'hydrogène, on recueille l'hydrogène en excès dans une éprouvette graduée.

Pour fixer deux atomes d'hydrogène sur 1 g du dérivé monobenzylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (P. M. : 309) il faut 5 g d'amalgame de sodium à 3 0/0; en effet, l'hydrogénation de 309 g de dérivé monobenzylé-3 exige la mise en œuvre de 2 atomes de sodium, soit $23 \times 2 = 46$ g, c'est-à-dire 1.500 g d'amalgame de sodium à 3 0/0; donc 1 g de ce même dérivé monobenzylé nécessite $\frac{1500}{309} = 5$ g d'amalgame de sodium à 3 0/0.

Or, 5 g d'amalgame de sodium à 3 0/0 renferment 0,15 g de sodium pouvant dégager 11 l. $\frac{20 \times 0,15}{23} = 75$ cm d'hydrogène. Le volume d'hydrogène en excès recueilli au cours de l'opération est d'environ 70 cm³.

Un essai témoin effectué sur 10 g d'amalgame de sodium à 30/0 fournit le double environ du volume d'hydrogène. Il y a donc fixation d'hydrogène sur la molécule du dérivé monobenzylé-3.

Au fur et à mesure que se poursuit l'opération d'hydrogénation, on dilue la liqueur pour diminuer l'alcalinité du milieu et, par suite, pour amener en dissolution le dérivé monobenzylé-3 qui est relargué par la soude libérée.

Finalement, le liquide est décanté, puis filtré. Le filtrat est additionné d'un léger excès d'acide chlorhydrique ou acétique dilué.

Le précipité est recueilli dans un entonnoir de Buchner, lavé avec une petite quantité d'eau distillée, séché à 50°, puis purifié par cristallisation à chaud dans l'alcool à 95°.

Composé cristallisé, fondant à 123°-124°, insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines, soluble à chaud dans l'alcool à 95°, peu soluble à froid.

Analyse :

Trouvé C 65,44 H 5,58 N 13,42 S 10,21 Calculé C 65,59 H 5,46 N 13,50 S 10,28
(pour C₁₇H₁₇ON₃S)

Par hydrolyse chlorhydrique, en opérant dans les mêmes conditions que celles décrites à propos du dérivé monométhylé-3, on obtient la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 avec libération de benzylmercaptan et dégagement d'hydrogène que l'on peut caractériser en l'enflammant après l'avoir recueilli sous l'eau dans une éprouvette.

Sous l'action de l'iode en milieu alcalin, il y a régénération du dérivé monobenzylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, comme le montre l'expérience suivante :

On prend 0,500 g de dérivé monobenzylé-3 de la thiocéto-3 dihydro-3.4 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 que l'on fait dissoudre par addition de solution diluée de soude jusqu'à virage de la phénolphthaléine; on ajoute alors successivement 20 cm³ de solution de carbonate de sodium sec à 2 0/0 et 30 cm³ de solution d'iode N/10.

Après un contact de 15 minutes, on décolore par addition de quelques gouttes de solution de bisulfite de sodium, et l'on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique dilué.

Le précipité est recueilli dans un entonnoir de Buchner, lavé à l'eau distillée, puis séché à l'étuve à 50°. Purification par cristallisation à chaud dans l'alcool à 95°.

Le composé obtenu fond à 167° (épreuve du point de fusion du mélange).

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 211 Calculé 309

Oxydation. — Le brome en milieu alcalin ne réagit pas sur le dérivé monobenzylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, comme le prouve l'expérience suivante :

On prend 0,500 g de dérivé monobenzylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 que l'on fait dissoudre dans 100 cm³ d'eau distillée par addition de solution diluée de soude jusqu'à virage de la phénolphthaléine. On ajoute ensuite 10 cm³ de solution d'hypobromite de sodium (formule de Fleury) (14).

La première goutte de la solution d'hypobromite de sodium colore la liqueur. On laisse en contact quelques minutes, puis on détruit l'hypobromite de sodium par addition de quelques gouttes de bisulfite de sodium. On ajoute alors un léger excès d'acide acétique à 50 0/0.

Le précipité est recueilli, lavé à l'eau distillée, puis purifié par cristallisation dans l'alcool à 95°. Il est constitué par le dérivé monobenzylé-3 non altéré (épreuve du point de fusion du mélange et détermination du poids moléculaire).

L'iode en milieu alcalin est également sans action sur le dérivé monobenzylé-3.

*Mesure des vitesses d'alcoylation de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.
Influence de la nature du radical.*

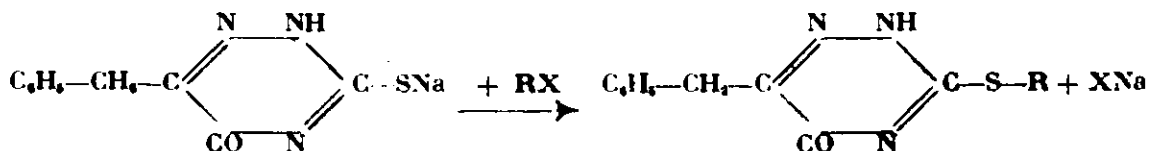
PRINCIPE.

La thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 se comporte comme un monoacide en présence de phénolphthaléine, mais donne deux séries de dérivés alcoylés :

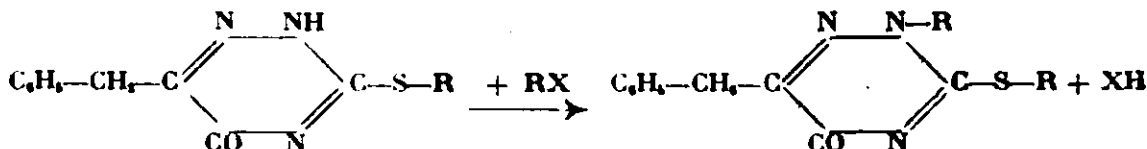
- 1° Des dérivés monoalcoylés;
- 2° Des dérivés dialcoylés.

1° Le dérivé monoalcoylé-3 possède une acidité comparable à celle de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et peut être également titré acidimétriquement en présence de phénolphthaléine.

La formation progressive du dérivé monoalcoylé-3 fera donc apparaître dans le milieu primitivement neutre une acidité qui ira en augmentant, de telle sorte que des titrages acidimétriques en présence de phénolphthaléine permettront de suivre la marche de cette alcoylation en fonction du temps :



2° La formation du dérivé dialcoylé-2.4 suivant l'équation :



libère une quantité équimoléculaire d'acide minéral aisément titrable par emploi du rouge de méthyle, indicateur sur lequel l'acidité du dérivé monoalcoylé-3 ne se manifeste pas.

Utilisant l'action différente de ces deux indicateurs, on a donc étudié :

a) La vitesse de formation en milieu alcoolique du dérivé monobenzylé-3 en fonction de la température et de la concentration;

b) Les vitesses de formation, dans les mêmes conditions, des dérivés monométhylé-3, monoéthylé-3 et monobenzylé-3 en vue de déterminer l'influence du radical sur cette vitesse.

TECHNIQUE.

A. — Vitesse de formation du dérivé monobenzylé-3.

On a utilisé le chlorure de benzyle comme agent d'alcoylation.

1° Thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et chlorure de benzyle, sont en quantités équimoléculaires.

a) Température : + 15°,6. — On a préparé :

Une solution alcoolique n/5 de thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4. On a fait dissoudre 4,380 g de ce composé dans une quantité suffisante d'alcool à 95° pour obtenir un volume de 100 cm³.

Une solution alcoolique n/5 de chlorure de benzyle.

On a fait dissoudre 2,530 g de chlorure de benzyle dans 50 cm³ d'alcool à 95°, on a neutralisé avec une solution alcoolique de soude N/10 en présence de phénolphthaléine, et l'on a complété à 100 cm³ avec de l'alcool à 95°.

On a mesuré 50 cm³ de solution N/5 de thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 que l'on a neutralisée par addition de solution alcoolique de soude N/5 en présence de phénolphtaléine et l'on a ajouté 50 cm³ de solution N/5 de chlorure de benzyle.

On a prélevé, à des intervalles de temps arbitrairement fixés, 10 cm³ du mélange afin d'en déterminer l'acidité au moyen d'une solution alcoolique de soude N/10 en présence de phénolphtaléine.

Le tableau I présente les résultats obtenus à + 16°,5 :

TABLEAU I.

Thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et chlorure de benzyle sont en quantités équimoléculaires.

Température	Temps	CH ³ de soude n/10	Dérivé benzylé 0/0	
			Mono	Di
+ 16°,5	0	0	0	0
	5'	0,15	2,3	0
	20'	0,30	4,6	0
	45'	0,50	7,5	0
	2 h. 45	1,25	19	0
	5 h. 15	2,2	33	0
	7 h.	2,5	37	0
	31 h.	3,7	56	0
	40 h.	4,1	62	0

b; Température : + 78°.

On a utilisé une solution alcoolique N/5 de thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et une solution alcoolique N/5 de chlorure de benzyle préparées comme il a été indiqué.

Dans huit fioles cylindro-coniques de 60 cm³ munies chacune d'un bouchon de liège traversé par un long tube de verre servant de réfrigérant ascendant, on a introduit 10 cm³ du mélange à volumes égaux des deux solutions. On a chauffé des temps variables au bain-marie bouillant. Les titrages acidimétriques ont été effectués en présence de phénolphtaléine; on n'a constaté, dans aucun cas, le virage au jaune du rouge de méthyle.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau II :

TABLEAU II.

Thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et chlorure de benzyle sont en quantités équimoléculaires.

Température	Temps	CH ³ de soude n/10	Dérivé benzylé 0/0	
			Mono	Di
+ 78°	0	0	0	0
	5'	3,2	48,5	0
	7'	4	60,5	0
	12'	4,7	71,2	0
	20'	5,1	77,3	0
	30'	5,4	83	0
	45'	5,8	88	0
	1 h. 15	6,4	97	0

Les résultats contenus dans les tableaux I et II peuvent se traduire par les courbes suivantes (fig. 1) :

L'examen des courbes I et II montre que, dans les conditions expérimentales décrites, la vitesse de formation du dérivé monobenzylé-3 est lente à froid (environ 62 0/0 après 40 heures); elle se trouve fortement accélérée si l'on opère à + 78° (62 0/0 après 7 minutes).

2° La quantité de chlorure de benzyle est cinq fois supérieure à celle de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4. — On a utilisé une solution alcoolique N/5 de thiocéto-3

céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et une solution alcoolique normale de chlorure de benzyle.

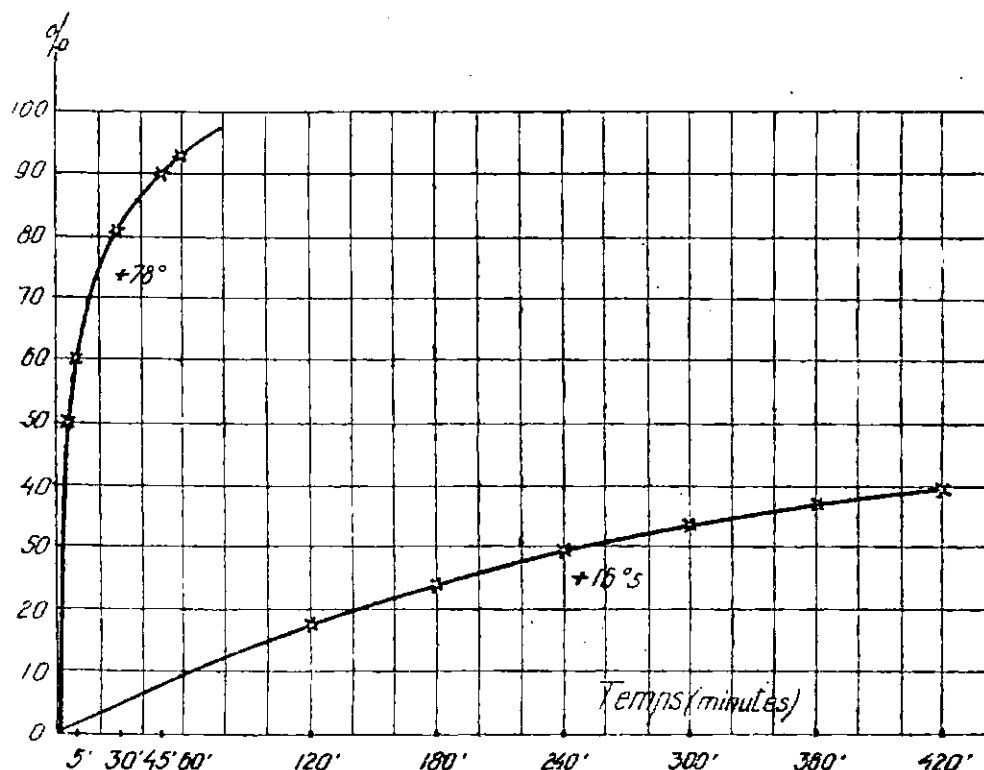


Fig. 1.

a) *Température* : + 15°,6. — Les vitesses de formation ont été déterminées suivant la technique précédemment décrite.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau III :

TABLEAU III.

La quantité de chlorure de benzyle est cinq fois supérieure à celle de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Température	Temps	CH ³ de soude n/10	Dérivé benzylé 0/0	
			Mono	Di
+ 16°,5	0	0	0	0
	5'	0,5	7,5	0
	20'	1,3	20	0
	45'	2,1	32	0
	1 h.	2,5	38	0
	1 h. 30	2,9	44	0
	2 h.	3,3	50	0
	3 h.	3,7	56	0
	30 h.	5,5	83	0
	40 h.	6	90	0

b) *Température* : + 78°. — Les vitesses de formation ont été déterminées avec les mêmes solutions et suivant la même technique. Les titrages ont été effectués en présence de phénolphthaléine. On a constaté l'apparition d'une acidité minérale suffisante pour faire virer au jaune le rouge de méthyle.

A partir de ce moment, on a déterminé l'acidité totale en deux temps :

1° D'abord, en présence de rouge de méthyle (acidité minérale);

2° Ensuite, après introduction de phénolphthaléine (acidité organique).

Le tableau IV présente les résultats obtenus :

TABLEAU IV.

La quantité de chlorure de benzyle est cinq fois supérieure à celle de thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Température	Temps	CH ³ de soude n/10		Dérivé benzylé 0/0	
		R. de méthyle	Phénol- phtaléine	Mono	Di
+ 78°	5'			68,2	0
	7'			82	0
	10'			89	0
	15'			94	0
		4,5			
		5,4			
		5,9			
		6,2			
	30'	0,4	6,2	100	6
	45'	1,8	4,8	—	27
	1 h.	2,2	4,4	—	33
	1 h. 30	2,5	5	—	37,5
	2 h.	2,6	5	—	39

Les résultats des tableaux III et IV peuvent se traduire par les courbes suivantes (fig. 2) :

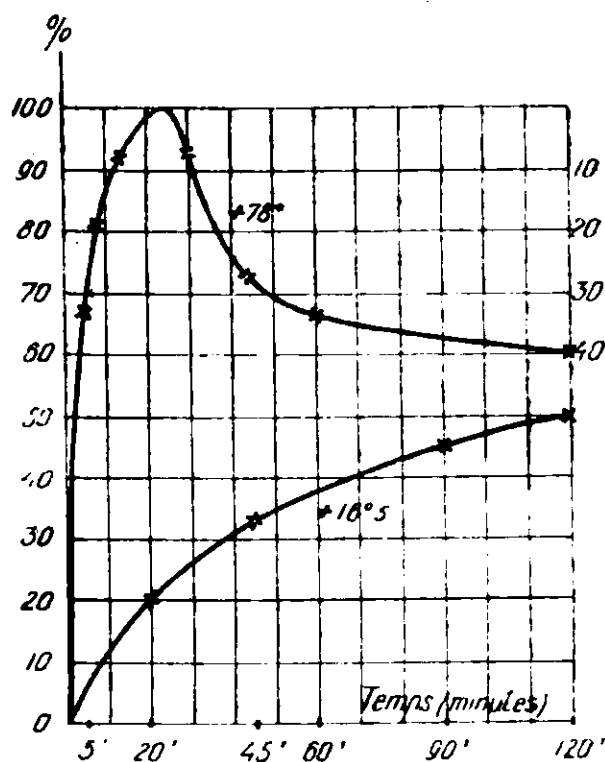
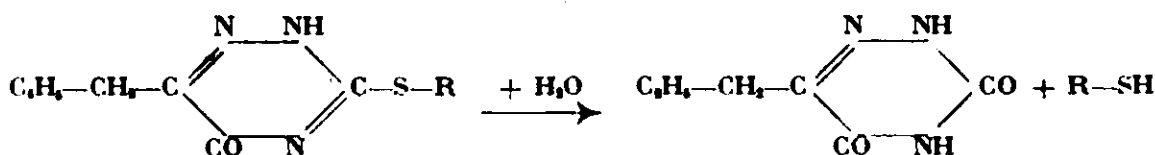
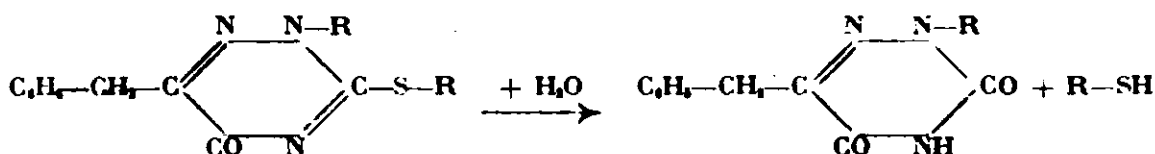


Fig. 2.

L'examen des courbes III et IV montre que, dans les conditions opératoires décrites, la vitesse de formation du dérivé monobenzylé-3 est relativement lente à froid (90 0/0 en 40 heures). De plus, il ne se forme pas à froid de dérivé dibenzylé-2.3. A 70°, la vitesse de la réaction est considérablement augmentée (90 0/0 en 10 minutes). Il y a, en outre, formation de dérivé dibenzylé-2.3 (40 0/0 après 2 heures), en même temps que libération d'acide chlorhydrique et d'alcoylmercaptan.

Dès que la teneur en acide chlorhydrique atteint la concentration approximative N/50 (quantité de soude N/10 utilisée : 2,2 cm³; volume de la solution soumise au titrage : 10 cm³; indicateur : rouge de méthyle), les dérivés monoalcoylé-3 et dialcoylé-2.3 commencent à s'hydrolyser, ce que l'on constate par l'apparition de l'odeur de benzylmercaptan :

a) *Hydrolyse du dérivé monoalcoylé-3 :*b) *Hydrolyse du dérivé dialcoylé-2.3 :*

L'acidité du milieu (acidité du dérivé monoalcoylé-3 + acidité chlorhydrique créée par la formation du dérivé dialcoylé-2.3) se trouve renforcée par celle du dérivé monoalcoylé-2 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 qui prend naissance par hydrolyse du dérivé dialcoylé-2.3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 composé neutre, ce qui est confirmé par les deux derniers chiffres expérimentaux (tirage en présence de phénolphtaléine) du tableau IV qui indiquent l'apparition d'une acidité organique nouvelle.

B. — *Influence de la nature du radical alcoylé sur la vitesse de formation des dérivés monoalcoylés-3.*

Pour suivre les vitesses de formation des dérivés S-alcoylés de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 on s'est appuyé sur les considérations précédentes.

On a examiné les vitesses de formation des dérivés monométhylé-3, monoéthylé-3 et monobenzylé-3 à la température du laboratoire, soit + 19°5.

On a préparé des solutions alcooliques N/2 de chlorure de benzyle, d'iodure d'éthyle et d'iodure de méthyle en utilisant la même technique que pour la préparation de la solution N/5 de chlorure de benzyle.

50 cm³ de solution N/5 de thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 ont été neutralisés au moyen de 50 cm³ d'une solution alcoolique de soude N/5 en présence de phénolphtaléine, puis additionnés de 60 cm³ de solution N/2 d'halogénure d'alcoyle.

On a prélevé, à des intervalles de temps arbitrairement fixés, 10 cm³ du mélange afin d'en déterminer l'acidité au moyen d'une solution alcoolique de soude N/10 en présence de phénolphtaléine.

Le tableau V présente les résultats obtenus :

TABLEAU V.

Vitesse de formation des dérivés S-alcoylés de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 en fonction du substituant.

Température	Temps	Cm ³ de soude n/10		
		Iodure de méthyle	Iodure d'éthyle	Chlorure de benzyle
+ 19°5	2'	2,7	0,1	0,3
	5'	3,7	0,3	0,6
	15'	4,2	0,5	0,9
	30'	4,6	0,75	1,35
	45'	4,9	1	1,70
	1 h. 15	5,2	1,35	2,15
	2 h.	5,5	1,80	2,60
	3 h.	5,7	2,2	3,2

Les résultats contenus dans le tableau V peuvent se traduire par les courbes suivantes (fig. 3) :

L'examen des courbes représentatives des vitesses d'alcoylation montre que le dérivé monoéthylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 se forme avec une vitesse très nettement inférieure à celle du dérivé monométhylé-3 (soit 30 0/0 de dérivé monométhylé-3 en 2 minutes et 30 0/0 de dérivé monoéthylé-3 en 3 heures).

On a pu constater, par ailleurs, d'autres anomalies relatives au point de fusion et aux solubilités du dérivé monoéthylé-3 vis-à-vis des dérivés monométhylé et monobenzylé correspondants.

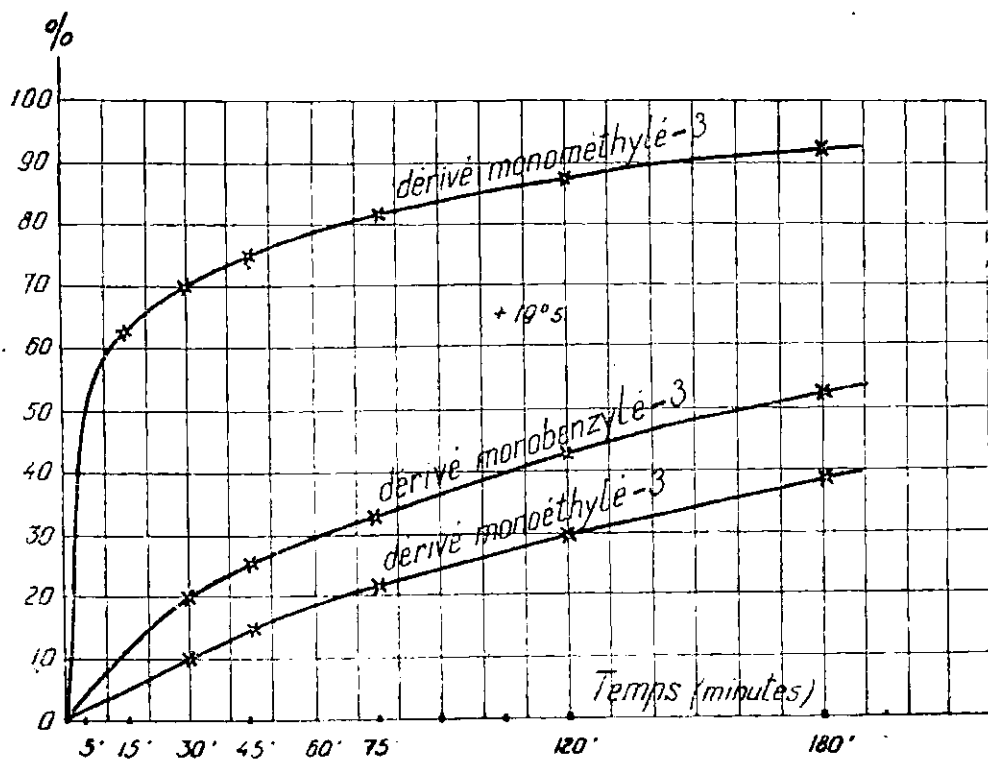


Fig. 3.

(1) Bull. Soc. Chim. — (2) L. DANIEL, Sur les sulfoxytriazines dérivées des thiosemicarbazones des acides α -cétoniques. Thèse de doctorat de l'Université (Pharmacie), Paris, 1928. — (3) M. FREUND et T. PARADIES, *Ber. d. chem. Gesel.*, 1901, **34**, 3114. — (4) E. CATTELAINE, *Comptes rendus*, 1939, **208**, 1912. — (5) E. CATTELAINE, *Comptes rendus*, 1942, **214**, 429. — (6) E. CATTELAINE, *Comptes rendus*, 1939, **208**, 1912. — (7) M. FREUND et T. PARADIES, *Ber. d. chem. Gesel.*, 1901, **34**, 3114. — (8) La thiosemicarbazide a été préparée suivant la méthode de M. FREUND et A. SCHANDER, *Ber. d. chem. Gesel.*, 1896, **29**, 2501. — (9) M. BUSCH et H. HOLZMANN, *Ber. d. chem. Gesel.*, 1901, **34**, 341. — (10) P. KLASON, *Ber. d. chem. Gesel.*, 1887, **20**, 3410. — (11) P. KLASON, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1877 (2), **15**, 205. — (12) B. RATHKE, *Liebigs Ann.*, 1872, **161**, 148. (13) C. MARKER, *Liebigs Ann.*, 1866, **140**, 86. — (14) P. FLEURY, *Journ. Pharm. Chim.*, 1920 (7), **22**, 449.

Faculté de Pharmacie de Paris.

(Laboratoire du Professeur Bougault.)

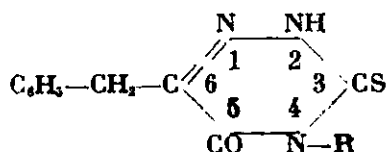
N° 39. — Contribution à l'étude des *as*-triazines. — III (1). Dérivés monoalcoylés-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1, 2, 4; par M. Eugène CATTELAINE (13.10.43).

Propriétés comparées des trois classe de dérivés monoalcoylés.

Préparation et propriétés des dérivés monoalcoylés-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (benzyl sulfoxytriazine). Caractères différentiels et communs des dérivés monoalcoylés 2, 3 et 4.

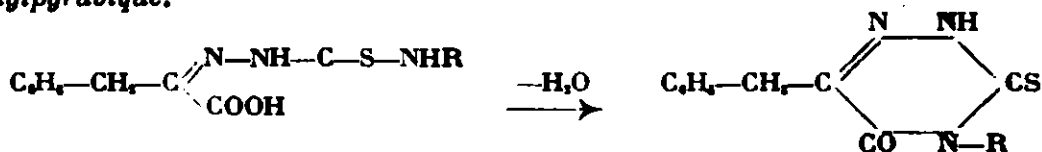
PARTIE THÉORIQUE.

Dérivés monoalcoylés-4.

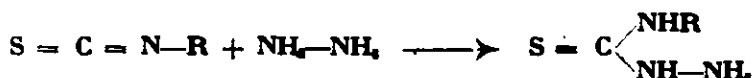


Préparation. — Les dérivés monoalcoylés-4 ont été préparés (2) d'une manière analogue à celle qui a été utilisée pour l'obtention des dérivés monoalcoylés-2 :

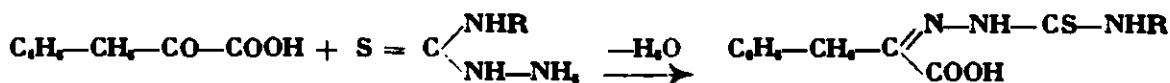
déshydratation, au moyen des alcalis dilués, des alcoyl-4 thiosemicarbazones de l'acide phénylpyruvique:



Nous avons préparé diverses alcoyl-4 thiosemicarbazides par action de l'hydrate d'hydrazine sur un alcoylsénol suivant la méthode de Pulvermacher (3):



puis les avons combinées à l'acide phénylpyruvique:



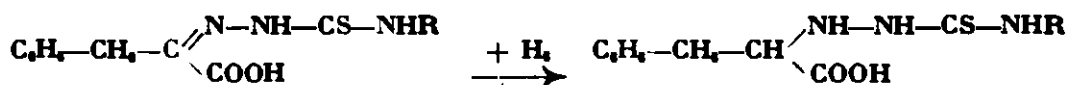
Les alcoyl-4 thiosemicarbazones ont été ensuite cyclisées par déshydratation sous l'action de la soude ou du carbonate de sodium.

C'est ainsi que nous avons obtenu les dérivés méthylé et éthylé-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4. Par contre, traitée dans les mêmes conditions, la benzyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique n'a pu être cyclisée, vraisemblablement par suite d'empêchement stérique.

Propriétés. — 1° Les alcoyl-4 thiosemicarbazones de l'acide phénylpyruvique sont précipitables de leurs solutions alcalines par l'acide acétique. Elles sont insolubles dans l'eau à froid et dans l'éther, légèrement solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool à 95°;

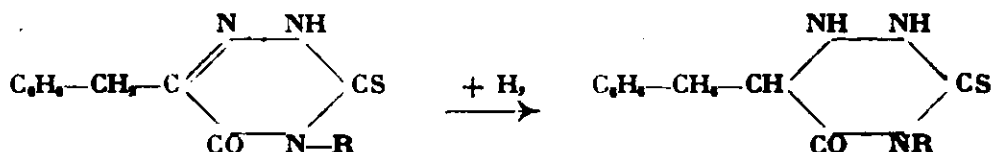
2° Les dérivés monoalcoylés-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 sont précipitables de leur solution saline par le gaz carbonique. Ils sont insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool à 95°.

Hydrogénation. — 1° L'hydrogénation des alcoyl-4 thiosemicarbazones de l'acide phénylpyruvique par l'amalgame de sodium à 3 0/0 conduit aux acides α -[alcoyl-4 thiosemicarbazido] β -phénylpropioniques:

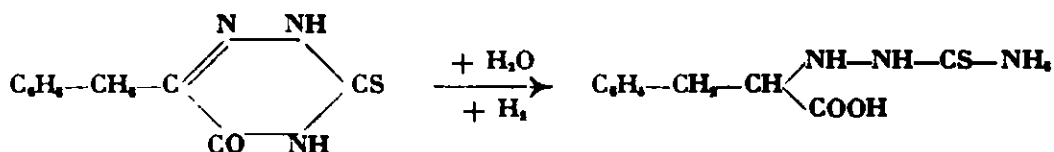


Ces derniers sont précipitables de leurs solutions salines par l'acide chlorhydrique et non par l'acide acétique;

2° Sous l'action de l'amalgame de sodium à 3 0/0, les dérivés monoalcoylés-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 fixent deux atomes d'hydrogène en position 1,6 sans qu'il y ait ouverture de l'hétérocycle (4):



alors que la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, soumise à l'action du même agent d'hydrogénation, s'hydrogène en 1,5, après ouverture du cycle en 4,5 par hydratation, avec formation d'acide α -thiosemicarbazido β -phénylpropionique:



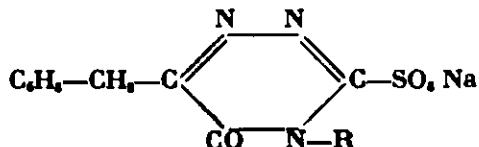
Rappelons que les dérivés monoalcoylés-4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4, soumis à l'action de l'amalgame de sodium à 3 0/0, s'hydrogènent en 1,6, après ouverture du cycle en 4,5 par hydratation, avec formation d'acide α -(alcoyl-4 semicarbazido) β -phénylpropionique, comme l'a montré L. Popovici (5).

Les produits d'hydrogénation des dérivés monoalcoylés-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 sont précipitables de leurs solutions salines par l'acide

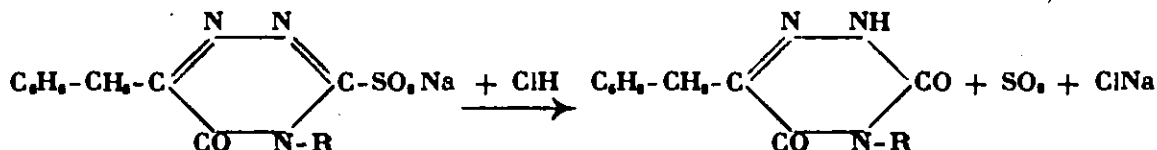
acétique alors que les acides α -alcoyl-4 thiosemicarbazido] β -phénylproplioniques ne sont précipités que par l'acide chlorhydrique. Cette différence d'acidité, jointe aux résultats de l'analyse élémentaire, montre qu'il n'y a pas eu ouverture du cycle et que l'hydrogénation des dérivés monoalcoylés-4 de la thiocto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 s'effectue donc en 1,6, seule liaison non saturée.

Oxydation. — Le brome en milieu alcalin (3 molécules) transforme les dérivés monoalcoylés-4 de la thiocto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (une molécule) en dérivés correspondants de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Comme pour les dérivés monoalcoylés-2, il y a formation intermédiaire d'un dérivé sulfoné stable en milieu alcalin :

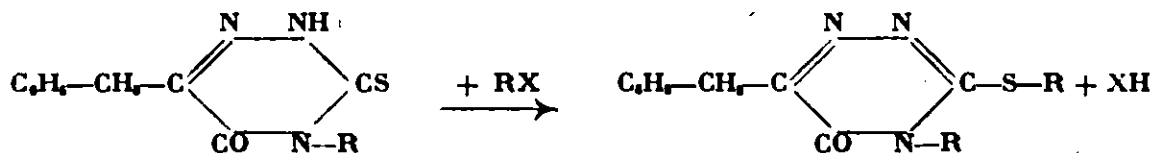


et décomposable par addition d'un acide fort à la solution alcaline avec précipitation du dérivé monoalcoylé-4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et dégagement d'anhydride sulfureux :



L'iode en milieu alcalin (3 molécules d'iode pour une molécule de dérivé monoalcoylé-4) effectue la même réaction d'oxydation et suivant un processus identique (formation intermédiaire d'un dérivé sulfoné).

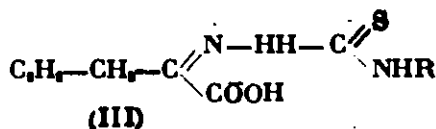
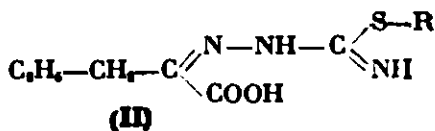
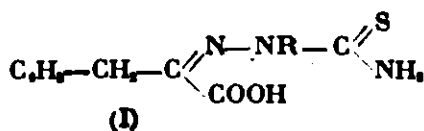
Alcoylation. — Sous l'action des halogénures d'alcoyle, les dérivés monoalcoylés-4 sont transformés en dérivés dialcoylés-3.4 :



CARACTÈRES DIFFÉRENTIELS ET COMMUNS.

Caractères différentiels.

1° **Cyclisation.** — Si l'on considère seulement les préparations de ces composés par voie indirecte à partir des thiosemicarbazones-2 [I], -3 [II] et -4 [III] mono-substituées de l'acide phénylpyruvique, on constate que la cyclisation par déshydratation de ces dernières s'accomplit chaque fois dans des conditions moléculaires différentes, les valences de l'atome d'azote 4 étant, dans les trois cas, différemment saturées :

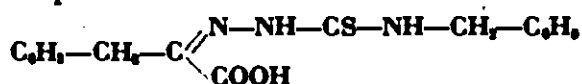


Les dérivés monoalcoylés-2 et -4 s'obtiennent aisément par déshydratation des alcoylthiosemicarbazides correspondantes sous l'action des solutions alcalines diluées, les dérivés monoalcoylés-2 beaucoup plus rapidement que les dérivés monoalcoylés-4.

Les dérivés monoalcoylés-3 se déshydratent sous l'action de l'alcool à chaud ou de la chaleur.

Il convient de signaler que, si les dérivés méthylé-4 et éthylé-4 s'obtiennent

facilement sous l'influence de la soude, des carbonates alcalins et même des bicarbonates alcalins, il n'a pas été possible de cycliser la benzyl-4 thiosemicarbazone de l'acide pbénylpyruvique :



Ce fait peut être attribué à un empêchement stérique.

2° Hydrogénation. — Alors que la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4. soumise à l'action de l'amalgame de sodium, s'hydrogène en 1,6 après ouverture du cycle en 4,6 par hydratation, ses trois dérivés monoalcoylés isomères de position, traités dans les mêmes conditions, se comportent différemment :

- a) Les dérivés monoalcoylés-2 ne s'hydrogènent pas;
 - b) Les dérivés monoalcoylés-3 s'hydrogènent en 3,4;
 - c) Les dérivés monoalcoylés-4 s'hydrogènent en 1,5;
- tous conservant la structure cyclique.

3° Oxydation. — Sous l'action du brome en milieu alcalin et sous celle de l'iode en milieu alcalin, les dérivés monoalcoylés-2 et -4 sont transformés en dérivés monoalcoylés correspondants de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Les dérivés monoalcoylés-3 ne subissent pas l'action oxydante de ces réactifs.

4° Hydrolyse. — Sous l'influence des acides forts, les dérivés monoalcoylés-3 sont hydrolysés et transformés en dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 avec libération quantitative d'alcoylmercaptan.

Dans les mêmes conditions, les dérivés monoalcoylés-2 et -4 ne sont pas hydrolysés.

Caractères communs.

1° Action des solvants. — Ils sont insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles sans altération dans les alcalis dilués, peu solubles dans l'éther et le benzène, assez solubles à chaud dans l'alcool et l'acétone. Le meilleur solvant pour leur purification est l'alcool à 50° bouillant.

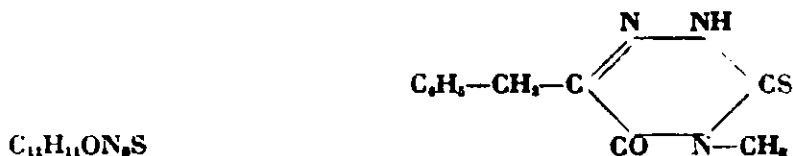
Le gaz carbonique les précipite de leur solution dans les alcalis dilués.

2° Acidité. — Ils sont monoacides et tous titrables en présence de phénolphthaleïne.

3° Alcoylation. — Ils sont tous susceptibles de donner des dérivés dialcoylés par alcoylation directe.

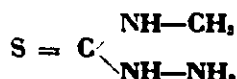
PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dérivé monométhylé-4 de la thiocéto-3 céto-6 benzyl-6 triazine-1.2.4.

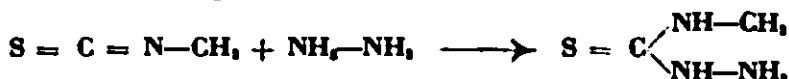


PM : 236

1° Méthyl-4 thiosemicarbazide :



Préparation. — On obtient ce composé par la méthode de Pulvermacher (2) en faisant réagir, en quantités équimoléculaires, l'hydrazine et l'isosulfocyanate de méthyle en solution alcoolique :



Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 137°-138°, soluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans l'éther et le benzène.

2° *Méthyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique :*

$C_{11}H_{11}O_2N_2S$



PM : 251

Préparation. — On mélange une solution de 5.250 g de méthyl-4 thiosemicarbazide (1/20^e de molécule) dans 50 cm³ d'eau distillée chaude avec une solution de 9.300 g de phénylpyruvate de sodium (1/20^e de molécule) dans 20 cm³ du même solvant. La réaction est immédiate; la méthyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique est précipitée par addition d'acide acétique dilué.

Le précipité, qui est cristallisé et qui se présente sous l'aspect de petites aiguilles groupées en oursins, est lavé à l'eau distillée et purifié par cristallisation dans l'alcool à 60° à chaud.

Propriétés. — Composé cristallin, fondant à 201°,5, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool à 60°.

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 250 Calculé 251

Hydrogénation. — La méthyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique, traitée par l'amalgame de sodium à 3 0/0, conduit à l'acide α -(méthyl-4 thiosemicarbazido) β -phénylpropionique :



On délaie 1 g de méthyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique dans 20 cm³ d'eau distillée et l'on ajoute 10 g d'amalgame de sodium à 3 0/0. l'hydrogénation s'effectue très rapidement.

La solution obtenue après décantation et filtration est additionnée d'acide chlorhydrique dilué (on n'observe aucune précipitation par addition d'acide acétique) : l'acide α -(méthyl-4 thiosemicarbazido) β -phénylpropionique précipite sous forme liquide et se solidifie lentement. On le purifie par cristallisation dans l'alcool à 70°.

Composé cristallisé, fondant à 163°, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, possédant des propriétés très réductrices (réduction du réactif cupropotassique et du réactif de Nessler).

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 253 Calculé 253

3° *Dérivé monométhylé-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.*

Préparation. — 6 g de méthyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique délayés dans 50 cm³ d'eau distillée sont dissous par addition de soude normale jusqu'à virage de la phénolphthaléine.

On ajoute un excès de liqueur alcaline (5 cm³) et l'on fait bouillir pendant 1 heure. On fait passer dans la solution limpide un courant de gaz carbonique : précipité fin, peu abondant (P. F. 175°,5).

Le filtrat est additionné d'une nouvelle quantité de soude normale, soit 7 cm³, et porté à l'ébullition qu'on maintient pendant 2 heures. Après repos, on recueille le précipité qui s'est déposé en milieu alcalin et qui possède le même point de fusion que le précédent (175°,5).

Le filtrat, traité par un courant de gaz carbonique, fournit un nouveau précipité présentant le même point de fusion que les précédents, soit 175°,5.

La détermination du poids moléculaire montre qu'il s'agit, dans les trois cas, du dérivé monométhylé-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4; le précipité qui s'est déposé en deuxième lieu n'est donc pas le dérivé sodé relargué.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 175°,5, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud.

Analyse :

Trouvé C 56,48 H 4,85 N 17,78 S 13,65 Calculé C 56,65 H 4,72 N 18,02 S 13,73
(pour $C_{11}H_{11}ON_2S$)

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 232,5 Calculé 233

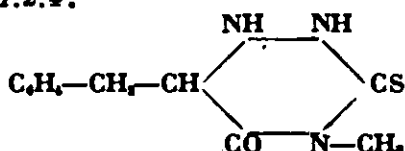
Le sel de sodium est hydrolysable, comme le prouve l'expérience suivante (détermination du poids moléculaire en milieu aqueux) :

0,040 g du dérivé monométhylé-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 sont dissous dans 10 cm³ d'alcool à 95°, puis précipités par addition de 50 cm³ d'eau distillée (le but de cette opération est d'obtenir un produit facile à mettre en suspension dans l'eau, le produit sec étant difficilement mouillable). On ajoute ensuite 1 cm³ de soude N/10, c'est-à-dire une quantité suffisante pour faire virer la phénolphthaléine et on laisse au repos.

Le précipité qui se forme est constitué non par le sel de sodium, mais par le dérivé monométhylé-4 provenant de l'hydrolyse partielle du sel de sodium; il a d'ailleurs fallu 1 cm³,2 d'acide chlorhydrique N/10 pour décolorer la phénolphthaléine.

Hydrogénation. — 0,500 g de dérivé monométhylé-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 sont délayés dans 25 cm³ d'eau distillée; après dissolution par addition de soude normale jusqu'à virage de la phénolphthaléine, on ajoute 10 g d'amalgame de sodium à 3 0/0. Quand la décomposition de ce dernier est complète, on filtre la solution et l'on ajoute au filtrat un léger excès d'acide acétique à 50 0/0. Le précipité obtenu est lavé avec un peu d'eau distillée, puis purifié par dissolution à chaud dans l'alcool à 50°.

Composé cristallisé, fondant à 140°-143°, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool à 60°, précipitable de sa solution saline par l'acide acétique alors que l'acide α -(méthyl-4 thiosemicarbazido) β -phénylpropionique n'est précipité que par l'acide chlorhydrique. Le composé obtenu est la *thiocéto-3 céto-5 dihydro-1.6 méthyl-4 benzyl-6 triazine-1.2.4* :



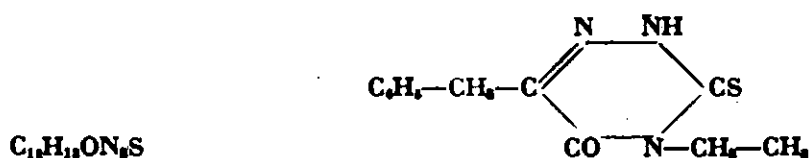
Analyse :

Trouvé C 56,04 H 5,62 N 17,66 S 13,56 Calculé C 56,17 H 5,53 N 17,87 S 13,62
(pour C₁₄H₁₃ON₂S)

Oxydation. — L'oxydation au moyen du brome en milieu alcalin et de l'iode en milieu alcalin s'effectue en utilisant les mêmes techniques précédemment décrites (oxydation du dérivé monobenzylé-2).

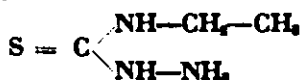
Le composé cristallisé obtenu fond à 150°; il ne renferme pas de soufre. Il est identique au dérivé monométhylé-4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (épreuve du point de fusion du mélange) obtenu par J. Bougault.

Dérivé monoéthylé-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.



PM : 247

1° *Ethyl-4 thiosemicarbazide :*

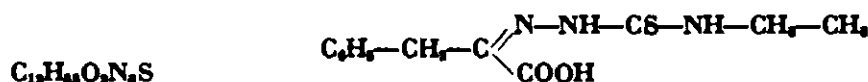


Préparation. — Ce composé a été préparé suivant la méthode de Freund et Schwarz (6) en faisant réagir molécules égales d'hydrazine et d'isosulfocyanate d'éthyle en solutions alcooliques :



Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 84°, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène.

2° *Ethyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique :*



PM : 265

Préparation. — A une solution de 1,180 g d'éthyl-4 thiosemicarbazide (1/100^e de molécule) dissous à chaud dans 20 cm³ d'eau distillée, on ajoute 1,860 g de phényl-

pyruvate de sodium dissous dans 20 cm³ du même solvant. Après refroidissement on effectue la précipitation par addition d'acide acétique dilué.

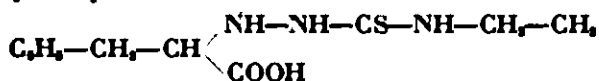
Le précipité formé est liquide et se solidifie lentement. On le recueille dans un entonnoir de Buchner et, après lavage à l'eau distillée, on le fait sécher à l'étuve à 50°.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 148°-149°, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool à 60°.

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 265 Calculé 265

Hydrogénation. — L'éthyl 4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique, traitée par l'amalgame de sodium à 3 0/0, conduit à l'acide α (éthyl 4 thiosemicarbazido) β -phénylpropionique :



A 0,250 g d'éthyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique délayés dans 25 cm³ d'eau distillée, on ajoute 10 g d'amalgame de sodium à 3 0/0.

Après réaction, la solution alcaline est décantée, filtrée, puis additionnée d'acide chlorhydrique dilué en léger excès.

Le précipité, recueilli dans un entonnoir de Buchner, est lavé à l'eau distillée, puis purifié par cristallisation à chaud dans l'alcool à 60°.

Composé cristallisé, fondant à 152°, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, possédant des propriétés réductrices.

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 268 Calculé 267

3° Dérivé éthylé-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Préparation. — On dissout 0,500 g d'éthyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique dans 25 cm³ d'eau distillée à l'aide de soude normale en présence de phénolphthaléine. On ajoute un excès de liqueur alcaline, soit 5 cm³, et l'on porte à l'ébullition que l'on maintient pendant 3 heures. On précipite ensuite par un courant de gaz carbonique le dérivé monoéthylé-4.

On recueille dans un entonnoir de Buchner, on lave avec un peu d'eau distillée, puis, après essorage, on fait cristalliser dans l'alcool à 60°.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 175°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 50° à chaud.

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 246 Calculé 247

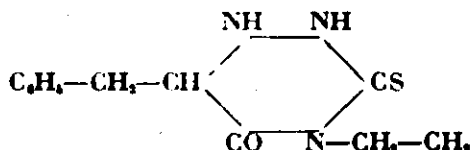
Analyse :

Trouvé C 58,11 H 5,38 N 16,79 S 12,87 Calculé C 58,29 H 5,26 N 17 S 12,95
(pour C₁₁H₁₁ON₂S)

Hydrogénation. — 0,700 g de dérivé éthylé-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 sont délayés dans 25 cm³ d'eau distillée et hydrogénés à froid par addition de 15 g d'amalgame de sodium à 3 0/0.

La solution obtenue après action de l'amalgame de sodium est filtrée, puis additionnée d'acide acétique à 50 0/0 en léger excès. Le précipité blanc grisâtre obtenu est lavé avec un peu d'eau distillée, puis purifié par dissolution à chaud dans l'alcool à 80°. Il se présente sous l'aspect de prismes allongés fondant à 127°-128°.

Ce composé est la thiocéto-3 céto-5 dihydro-1.6 éthyl-4 benzyl-6 triazine-1.2.4 :



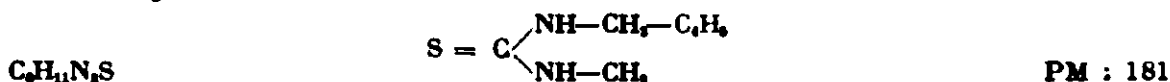
Analyse :

Trouvé C 57,71 H 6,18 N 16,73 S 12,73 Calculé C 57,83 H 6,02 N 16,86 S 12,85
(pour C₁₁H₁₁ON₂S)

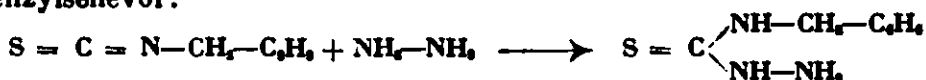
Oxydation. — L'oxydation du dérivé monoéthylé-4 par le brome en milieu alcalin et l'iode en milieu alcalin conduit au dérivé correspondant de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4, composé cristallin, fondant à 116°-117°, et préparé par J. Bougault. Mêmes techniques que pour l'oxydation du dérivé monobenzylé-2.

Essai de préparation du dérivé monobenzylé-4 de la thiocto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

1° Benzyl-4 thiosemicarbazides



Préparation. — Ce composé a été préparé par action de l'hydrate d'hydrazine sur le benzylsénévol :



2,700 g de benzylsénévol préparé suivant la méthode de Delépine (7) sont dissous dans 10 cm³ d'alcool absolu; la solution refroidie dans la glace est versée peu à peu et en agitant dans une solution elle-même refroidie à 0° d'hydrate d'hydrazine à 100 0/0 dans 10 cm³ du même solvant. On observe une prise en masse presque immédiate. La benzyl-4 thiosemicarbazide est recueillie dans un entonnoir de Buchner, lavée à l'alcool absolu refroidi à 0°, puis desséchée à l'étuve à 50°.

Rendement : 2,850 g, soit 89 0/0.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 127°5, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 60°.

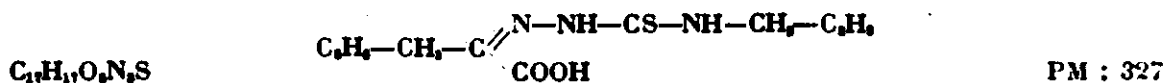
Les benzyl-4 thiosemicarbazones suivantes ont été préparées en ajoutant à la solution chaude de benzyl-4 thiosemicarbazide (1 millième de molécule, soit 0,181 g) dans 1/2 cm³ d'alcool à 60°, la quantité équimoléculaire de l'aldéhyde ou de la cétone dissoute dans le même solvant (soit, par exemple, dans le cas de l'aldéhyde benzolique, 1,2 cm³ d'une solution à 10 0/0 en volume).

Benzyl-4 thiosemicarbazones de :

P. F.

- 1° De l'aldéhyde benzolique $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ 136°
- 2° De l'aldéhyde anisique $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}$ 149-150°

2° Benzyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique :



Préparation. — 1,810 g de benzyl-4 thiosemicarbazide (1/100° de molécule) sont dissous dans 15 cm³ d'alcool à 95°; on ajoute successivement à la solution chaude 0,5 cm³ d'acide acétique et 1,860 g (1/100° de molécule) de phénylpyruvate de sodium dissous à chaud dans 20 cm³ d'eau distillée.

Le précipité se forme très lentement et à l'état pur.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 116°, insoluble dans l'eau à froid, soluble à chaud, très soluble dans l'alcool éthylique, l'éther, l'acétone.

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 326 Calculé 327

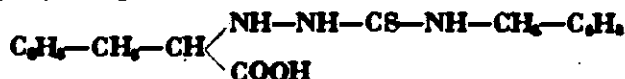
Comme il sera montré plus loin, la benzyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique n'est pas susceptible de se cycliser sous l'action des alcalis et des carbonates alcalins pour donner le dérivé benzylé-4 de la thiocto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Le sel de sodium est peu soluble dans l'eau; ses solutions aqueuses moussent très fortement; il est relargué par addition de soude ou d'un électrolyte (carbonate de sodium, chlorure de sodium) sous forme de grumeaux flottant à la surface du liquide ou adhérents aux parois du verre.

La solution aqueuse du sel de sodium donne des précipités avec de nombreux sels métalliques.

La solution alcoolique du sel de sodium laisse déposer, par évaporation spontanée, de magnifiques aiguilles, très allongées, groupées et soyeuses.

Hydrogénation. — La benzyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique, traitée par l'amalgame de sodium à 3 0/0, conduit à l'acide α -(benzyl-4 thiosemicarbazido) β -phénylpropionique :



On utilise le même mode opératoire que pour la préparation de l'acide α -(éthyl-4 thiosemicarbazido) β -phénylpropionique.

Composé cristallisé, fondant à 166°-167°, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, possédant des propriétés réductrices.

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 328 Calculé 329

3° Essai de cyclisation de la benzyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique.

A 20 cm³ d'une solution aqueuse renfermant 0,500 g de benzyl-4 thiosemicarbazone phénylpyruvate de sodium, on ajoute 0,500 cm³ de lessive de soude à 33 0/0; le sel, se relarguant, précipite. Par chauffage, la redissolution est complète. On chauffe 2 heures au réfrigérant ascendant pour obtenir la cyclisation.

La solution, après refroidissement, le relargage ne se produisant que très lentement, est traitée par un courant de gaz carbonique : abondant précipité qui peut être soit le dérivé benzylé-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, soit le sel de sodium de la benzyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique, soit un mélange des deux.

Le précipité est recueilli dans un entonnoir de Buchner et lavé à l'eau distillée. Le filtrat est constitué par une solution du sel de sodium de la benzyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique. Il laisse déposer abondamment le sel de sodium qui est relargué par la soude contenue dans les eaux-mères.

Le produit retenu sur le filtre est bien le sel de sodium de la benzyl-4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique. En effet, s'il renfermait, même une petite quantité du dérivé benzylé-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, il serait acide; or, une petite portion de ce sel est délayée dans l'eau et additionnée d'une goutte d'une solution de soude N/10; le virage de la phénolphthaléine est immédiat.

(1) *Bull. Soc. chim.* — (2) E. CATTELAÏN, *Comptes rendus*, 1940, 210, 763; — (3) G. PULVERMACHER, *Ber. d. chem. Gesel.*, 1894, 27, 615. — (4) E. CATTELAÏN, *Comptes rendus*, 1942, 214, 429. — (5) L. POPOVICI, *Ann. Chim.*, 1932 (10), 18, 216. — (6) M. FREUND et H. P. SCHWAB, *Ber. d. chem. Gesel.*, 1896, 22, 1486. — (7) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.*, 1908 (4), 3, 641.

Faculté de Pharmacie de Paris.
(Laboratoire du Professeur Boagault.)

N° 40. — Sur quelques aminonitroalcools et polyaminoalcools; par H. CERF de MAUNY (1.6.43)

Les nitroalcools sont obtenus par condensation d'aldéhyde et d'un carbure nitré aliphatique selon la méthode classique; ces corps sont condensés avec un méthylolamine; de l'eau s'élimine et il y a formation d'un aminonitroalcool qui par réduction donne un polyaminoalcool. Le nitroalcool aliphatique mis en présence d'une amine aromatique substitue le radical aminé aromatique au radical aliphatique pour former un aminonitroalcool aromatique qui peut être réduit en polyaminoalcool aromatique.

1° Produits de condensation du triméthylolnitrométhane.

Nous avons préparé le triméthylolnitrométhane $\text{NO}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, selon la méthode de Erich SCHMIDT et Rudolf WILDENKORF (*Ber.*, 1919, 52, 389) par condensation d'une molécule de nitrométhane avec 90 g de paraformaldéhyde en solution dans l'acétate d'éthyle alcalinisée par quelques gouttes d'une solution aqueuse de potasse. Le produit brut a été cristallisé dans un mélange de 60 parties d'acétate d'éthyle et 40 parties de chloroforme. F. 149°.

Nous avons dissous 20 g de triméthylolnitrométhane dans 80 cm³ d'eau et peu à peu nous avons ajouté 5 g de diéthylamine en refroidissant dans l'eau glacée. La température du mélange réactionnel doit demeurer au-dessous de + 30°. Il y

a formation d'une émulsion d'apparence laiteuse qui ne casse qu'au bout d'une dizaine d'heures pendant un séjour à la glacière. On extrait à l'éther le liquide jaunâtre surnageant; on sèche sur carbonate de potassium et on distille l'éther lentement au bain-marie. Le résidu est une huile jaune (poids 25 g) indistillable qui doit correspondre à la formule : $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$, du *bis*-diéthylamino-3 nitro-2 isobutanol-1. En effet, la solution étherée de ce produit hydrogénée catalytiquement en présence de Ni de Raney absorbe 8 litres d'hydrogène (théorie : 7 litres); après filtration du Nickel, séchage de la solution étherée sur carbonate de potassium et distillation de l'éther avec une colonne, on trouve un résidu cristallisant spontanément. P. F. 41°. Ce produit, après cristallisations répétées fond à + 45°.

Dosage acidimétrique. — Par l'acide chlorhydrique 0,1 N : 28,1 cm³ neutralisent 0,3370 g de polyamine en présence de bleu de bromophénol, ce qui correspond à un poids moléculaire de 231 pour 2 basicités. L'analyse nous confirme sa formule : $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}[\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, de poids moléculaire 238. Avec le bleu de bromophénol

NH,

comme indicateur, nous n'avons neutralisé que les deux fonctions amine tertiaire, ainsi que nous l'avons déjà remarqué pour le corps $\text{NH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, que nous avons préparé précédemment (*Bull. Soc. Chim.*, 5^e, 1937, 4, 1451).

Nous n'avons pas pu isoler à l'état pur et analyser le dérivé nitré dont il dérive. Nous avons tenté de confirmer encore cette formule en remplaçant le radical diéthylamino par un radical aromatique capable de fournir un dérivé cristallisé.

DUDEN BOCK et RIED (*Ber.*, 38, 1905, II, 2036) avaient obtenu de dianilinnitropropane en traitant par l'eau d'aniline le diméthylaminonitropropane. Nous avons préparé le *bis*-diéthylamino-1.3 nitro-2 propane que nous avons traité par l'aniline pure, en amorçant par un chauffage de 2 heures à 65°, et en laissant ensuite trois jours en contact dans l'obscurité. Nous avons obtenu le même corps que Duden, fondant à 150°, recristallisable dans le toluène. A partir de 25 g d'aniline et de 27 g de base nitrée nous avons obtenu 13,7 g de dianilinnitropropane et un corps goudronneux. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{CH}_2)_2-\text{CH NO}_2$.

Nous avons pu faire de même avec la paratoluidine le diparatoluidino-1.3 nitro-2 propane $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH CH}_2)_2\text{CH NO}_2$, fondant à 161° avec un rendement de 60 0/0 en produit pur. Ce corps a été réduit par le chlorure stanneux en diparatoluidino 1.3 amino-2 propane fondant à 112°. Nous remarquons que cette polyamine qui possède une fonction amine primaire et deux fonctions amine tertiaire aromatiques neutralise par l'acide chlorhydrique en présence de bleu de bromophénol seulement sa fonction amine primaire. En effet 0,3075 g de cette triamine sont ainsi neutralisés par 11,36 cm³ de ClH 0,1 N, ce qui indique un poids moléculaire de 272 alors que la théorie marque 269.

Dans la molécule du diéthylamino-1 nitro-2 butane



que nous avons préparé précédemment, nous avons pu remplacer le groupement diéthylamino par le groupement paratoluidino et obtenir ainsi le paratoluidino-1 nitro-2 butane fondant à 68° avec un rendement de 50 0/0. Pour avoir le produit cristallisé, il est nécessaire de chasser les dernières traces de diéthylamine mise en liberté, dans le vide. Ce dérivé nitré très soluble dans l'éther peut être réduit par l'amalgame d'aluminium et fournit ainsi le paratoluidino-1 amino-2 butane, cristaux blancs que l'on fait recristalliser dans le toluène; ils fondent alors à 83° (paillettes blanches).

Nous basant sur ces expériences, nous avons réussi à réaliser la substitution des groupes diéthylamino par des groupes paratoluidino ou anilino dans la molécule du *bis*-diéthylamino-3 nitro-2 isobutanol-1 en opérant de la façon suivante :

5 g de triméthylolnitrométhane dissous dans 20 cm³ d'eau sont additionnés goutte à goutte de 5 g de diéthylamine en maintenant la température du mélange réactionnel au-dessous de 30°. Puis, on ajoute de l'éther qui reste émulsionné, et une solution étherée concentrée de 10 g de paratoluidine. L'émulsion casse; on chauffe à reflux l'éther pendant dix minutes, puis on laisse reposer 4 à 8 jours à l'obscurité. Le dérivé nitré aromatique précipite; on le sépare par filtration. La liqueur filtrée se sépare en deux couches : la solution aqueuse orangée contenant la diéthylamine déplacée et la solution étherée surnageante de paratoluidine en excès. Le point de fusion brut du dérivé nitré est 182°. Après cristallisation dans l'alcool butylique ou le dioxane, on a des paillettes brillantes de *bis*-paratoluidino-3 nitro-2 isobutanol-1 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{NO}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$, fondant à 214°.

En opérant avec l'aniline comme pour la paratoluidine, on prépare 8,7 g de *bis*-anilino-3 nitro-2 isobutanol-1 fondant brut à 154° environ. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool butylique nous avons eu 5 g de produit pur fondant à 163°.

Nous avons réduit ces composés aromatiques nitrés par le chlorure stanneux comme suit : on dissout 1 g d'aminonitro alcool dans 15 cm³ de ClH concentré

que l'on verse dans 6 g de chlorure stanneux préalablement dissous dans 5 cm³ de ClH pur; le chlorostannate blanc de la triamine alcool précipite. La base est isolée par traitement à la potasse et extraction très soignée à l'éther dans lequel le produit n'est que moyennement soluble. Après vaporisation de l'éther nous avons le diparatoluidino-3 amino-2 isobutanol-1 brut fondant à 117°. Cette triamine alcool ne donne pas de chloraurate cristallisé mais un dérivé benzoylé et un dérivé parantrobenzoylé se décomposant sans fondre.

On prépare par la même méthode le dianilino-3 amino-2 isobutanol-1 avec un point de fusion brut de 57° et qui s'élève après cristallisations dans l'oxyde de butyle à 65°.

2° Produits de condensation du nitro-1-octanol-2.

Le nitro-1 octanol-2 a été préparé par condensation de l'aldéhyde heptylique avec le nitrométhane en présence de méthylate de potassium ou de sodium. Le sel obtenu décomposé par l'acide salicylique en solution étherée libère le nitro-1 octanol-2 qui distille à 132°-135° sous 16 mm.

Nous avons essayé de condenser 17 g de ce corps avec le méthyloldiéthylamine préparé avec 7 g de diéthylamine et du formol en solution aqueuse. La réaction est assez vive. On la modère en ajoutant un peu d'éther. Le produit de la condensation passe en solution étherée. Il n'a pas été possible de l'isoler à l'état pur, car c'est un liquide jaune indistillable. Nous avons voulu l'hydrogéner par le nickel de Raney et par le noir de platine; il a été impossible dans l'un ou l'autre cas de combiner plus des 4/5 de la quantité théorique d'hydrogène, et nous n'avons pas pu séparer à l'état pur le polyaminoalcool formé. La réduction par le chlorure stanneux a échoué: le chlorostannate du polyaminoalcool ne cristallise pas et sa décomposition par la potasse n'a pas donné un corps distillable. La réduction par le sodium et l'alcool ne s'applique pas. Nous avons alors pensé substituer au groupement diéthylamino un radical aminé aromatique afin d'obtenir un aminonitroalcool cristallisé: la solution étherée du produit de condensation du nitro-1 octanol-2 avec le méthyloldiéthylamine, traité par l'aniline à 35° jusqu'à évaporation complète de l'éther et contact de plusieurs jours à l'obscurité fournit le anilino-1 nitro-2 nonanol-3:



avec un bon rendement.

La réaction avec la paratoluidine dans les mêmes conditions est presque quantitative. Le paratoluidino-1 amino-2 nonanol-3 fond brut à 200°; après cristallisation dans l'alcool butylique ou l'alcool benzylique, ou le dioxane, il fond à 211°.

La réduction de ces corps par le nickel de Raney en présence de divers solvants se fait mal, mais réussit très bien avec le chlorure stanneux.

Le paratoluidino-1 amino-2 nonanol-3 fond à 116° et le anilino-1 amino-2 nonanol-3 fond à 78°.

Nous pouvons déduire de ces expériences que le produit de condensation du nitro-1 octanol-2 avec le méthyloldiéthylamine, qui a servi d'intermédiaire pour la préparation de ces corps, doit correspondre à la formule du diéthylamino-1 nitro-2 nonanol-3:



Conclusion. — Ces condensations permettent de préparer facilement et avec de bons rendements des polyaminoalcools; on peut varier la nature des amines introduites dans la molécule et la longueur de la chaîne carbonée; à partir du triméthylol nitrométhane on obtiendra des corps possédant une fonction alcool primaire, une fonction amine primaire, et deux fonctions amine secondaire aromatique ou amine tertiaire aliphatique; à partir d'un nitro-1 alcool-2 on obtiendra des amines primaires ayant une fonction alcool secondaire et une fonction amine secondaire aromatique ou tertiaire aliphatique.

(Sorbonne. Laboratoire de Chimie organique II).

N° 41. — L'électrochimie des sels complexes de carbénium (*).

I. Considérations générales; par Paul RUMPF (13.10.43).

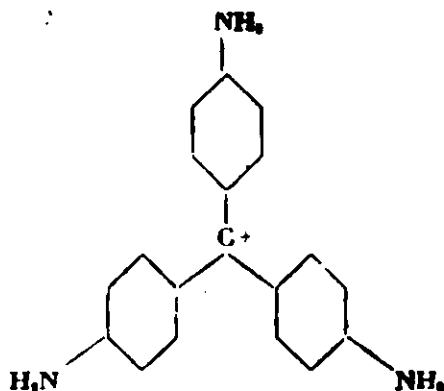
Après avoir rappelé brièvement quelques progrès accomplis, en ces dix dernières années, par les idées concernant le « problème du triphénylméthane », l'auteur situe, par rapport à la notion de mésomérie, la position de la théorie électrochimique des sels complexes de carbénium.

L'état ionogène du carbone et l'absorption des radiations visibles, dans le cas des dérivés du triphénylméthane. — Miolati a constaté, en 1893 (1), que les colorants dits « du triphénylméthane » sont des électrolytes. De très nombreux travaux ont confirmé ce résultat et l'ont étendu aux produits colorés fournis, en milieu acide, par des polyarylcannabinols non aminés (2, p. 334).

On observe, dans beaucoup de cas, une corrélation très nette entre la couleur et l'ionisation, ce qui permet d'aborder l'étude physico-chimique en partant de deux points de vue convergents, par l'emploi simultané de méthodes optiques et électrométriques (3) (2). A ce propos, j'ai fait remarquer, dès 1935, après des recherches sur le mécanisme de la réaction de Schiff (2, p. 411-413), que tout se passe comme si l'apparition de la couleur était due, non pas à l'ionisation, c'est-à-dire à la dissociation électrolytique proprement dite, mais à la formation d'une liaison hétéropolaire du carbone central, d'une électrovalence (voir aussi 4). Ce point étant nettement précisé, je pouvais écrire (2, p. 329) : « Les autres hypothèses actuellement proposées compliquent l'interprétation des faits ou sont contredites par certains d'entre eux. Dans les solutions de colorants aminés, l'équilibre entre le cation coloré et les cations incolores se traduit par une compétition entre la basicité du carbone central et celle des fonctions amine. Cette conception se prête à divers recoupements numériques, en présence ou non des ions sulfite qui gênent l'ionisation du carbone... Seule, la théorie de l'ion carbénium coloré coordonne, d'une façon rationnelle, les constantes de dissociation des dérivés du triphénylméthane. »

Cette manière de voir, déjà adoptée en janvier 1934 (5), simplifie les formules des colorants et en enrichit le contenu (6). Elle est étayée par les travaux purement chimiques de nombreux savants étrangers, tels que von Baeyer, Fierz, Diltthey. Elle concorde avec les idées générales brillamment exposées et défendues par Wizinger (**) et implique notamment les notions d'état ionogène, de chromophore monoatomique, de désaturation coordinative qui ont permis à cet auteur un classement systématique des colorants, particulièrement suggestif du point de vue des analogies chimiques (7).

La symétrie des ions colorés. — L'étude électrochimique du p-p'-p''-triaminotriphénylcannabinol m'avait conduit à envisager, pour les radicaux libres et pour les ions du carbone tricoordiné, une structure symétrique dans laquelle les 3 noyaux seraient redressés dans un même plan, suivant les diagonales d'un triangle équilatéral (2, p. 411-413). Cette hypothèse est maintenant corroborée par des considérations de mécanique quantique (8). Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point à propos de la mésomérie. Dans le cas des radicaux libres triphénylméthyle et tribiphénylméthyle, une vérification directe a été récemment fournie par la mise en évidence d'un moment électrique nul (9).



Formule 1.

(*) Carbénium et non carbonium, car le passage d'un carbone à l'état ionogène ne peut correspondre à une augmentation de son indice de coordination. Dans ses ions complexes, l'atome central est toujours tricoordiné, donc désaturé par rapport à un carbone parafluénique.

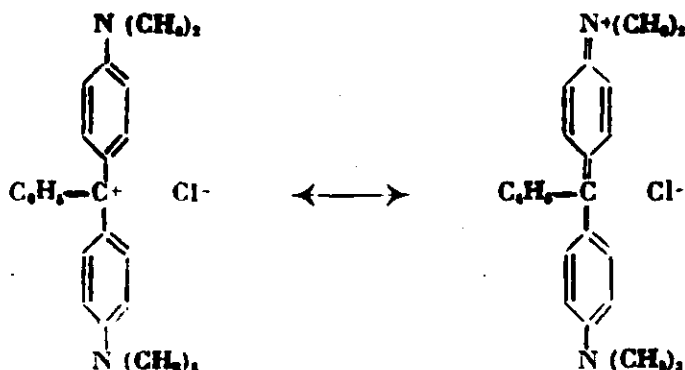
(**) Wizinger et moi n'avons chacun eu connaissance des travaux de l'autre que vers la fin de l'année 1935, après la publication de son livre et celle de ma thèse. Les résultats

de mes recherches constituent quelques arguments supplémentaires, d'ordre physico-chimique, en faveur de ses conceptions.

La formule carbénium, reproduite ci-contre, évoque parfaitement l'idée d'une telle symétrie. Il n'en est pas de même des représentations tracées par les tenants de la tradition quinonique : entre le carbone central et un noyau quinone-imonium, l'existence d'une double liaison impliquerait, en effet, une distance interatomique inférieure à celles qui sépareraient ce carbone des deux autres noyaux. Il serait souhaitable que l'on tranche définitivement cette question, en étudiant la structure de la parafuchsine et celle de quelques composés voisins, au moyen des rayons X ou par la méthode de la diffraction électronique, comme Schomaker et Pauling l'ont fait, par exemple, pour le benzène (10) et Robertson pour les phthalocyanines (11).

L'examen des spectres visibles et ultraviolets ne permet pas, à lui seul, d'écarter l'hypothèse de transpositions quinoniques, car l'interprétation des résultats d'une seule méthode physique comporte toujours une part d'incertitude. La théorie électrochimique des sels complexes de carbénium résulte du recouplement de recherches chimiques et physiques très diverses. Elle conduit à des conclusions que les « quinonistes » jugent inacceptables, mais qui ne sont que contraires à leurs habitudes de pensée. Ils n'ont pu cependant réfuter l'argumentation qui donne (*) une explication simple et quantitative du comportement des colorants aminés dans l'alcool et dans les acides organiques anhydres, de la formation de sels incolores en milieu aqueux, des réactions de Schiff et de Denigès, des virages de nombreux indicateurs colorés, en un mot, *de tout le comportement chimique de ces composés*. Les résultats cohérents obtenus par l'emploi quotidien des phthaléines et sulfone-phthaléines comme indicateurs d'acidité suffisent pour disqualifier le rejet *a priori* de la théorie électrochimique.

La mésomérie. — D'autres chercheurs ont fait remarquer qu'il y a *synionie* entre les deux types de formules attribuées aux molécules colorées : pour les ions carbénium et quinoniques, l'ordre de succession des noyaux atomiques est le même dans toutes les directions; seuls, diffèrent les systèmes de doubles liaisons conjuguées, plus précisément les répartitions des électrons π . Selon une idée qui est à la base des applications de la mécanique quantique à l'étude des composés non saturés, l'échec des tentatives faites, dans ce cas, pour isoler des ions électromères ne serait pas dû à un arrangement immuable, ou tout au moins nettement privi-



Formules 2.

légié, de ces électrons, mais, au contraire, à leur extrême mobilité. La physique moderne renonce d'ailleurs à définir la position d'un électron individuel et ne considère que la densité électronique, la probabilité de présence d'électrons en un point. D'où l'hypothèse d'une *mésomérie* (*) à laquelle participeraient des structures benzéniques et quinoniques de tous les noyaux : le passage de l'atome central à l'état ionogène entraînerait l'apparition d'un état intermédiaire entre de nombreuses « structures limites » dont certaines peuvent être représentées par les schémas quinonique et carbénium (12) (13).

Ce point de vue paraît se prêter à une interprétation mathématique des spectres d'absorption de molécules organiques compliquées (14) (15) (19). Des essais ont déjà été tentés dans ce sens, avec quelque succès, sur des colorants du groupe du triphénylméthane, par Pauling (16), par Förster (17). Si les espoirs actuels se vérifient, on devra accorder une large place, dans ce domaine de la chimie organique, aux conceptions hardies qui ont déjà fait leurs preuves à propos de la structure du benzène, des anions carboxylate, des γ -pyrones, des porphyrines..., pour ne citer que quelques cas particulièrement importants.

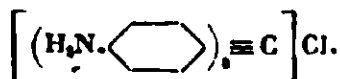
(*) Comme je me propose de le montrer, avec plus de détails, dans la présente suite de travaux.

(*) Il y a lieu d'éviter l'emploi, dans le même sens, du mot *résonance* qui prête à confusion (13, p. 93).

Les résultats de l'étude électrochimique des sels de carbénium et la mésomérie. —

Les considérations auxquelles je viens de faire allusion complètent, d'une manière très heureuse, les déductions tirées de l'étude électrochimique des sels de carbénium. Elles précisent l'influence de l'enchaînement des chromophores monoatomiques sur l'absorption des radiations visibles. Par un détour statistique, elles fournissent, de l'ion coloré en tant qu'individu chimique, une image moyenne conforme au schéma reproduit ci-dessus (formule 1) : pour que l'ensemble de l'ion entre en jeu dans la mésomérie, il faut que tous les atomes qui prennent part aux échanges d'électrons, notamment le carbone central et les carbones des trois noyaux, puissent se placer dans un même plan (13, p. 314). Dans ces conditions, admettre une répartition statistique de la charge sur toute la surface de l'ion revient, du point de vue de la plupart des actions extérieures, à placer une charge équivalente en un centre de symétrie qui n'est certainement pas situé sur la périphérie, mais bien plutôt au voisinage du carbone central. Or, ce qui intéresse avant tout le chimiste, ce sont les réactions du sel coloré, et elles sont déterminées par le comportement électrochimique de l'ion vis-à-vis d'un milieu extérieur donné.

Une formule quinonique rigide assignant une position fixe à une double liaison entre le carbone central et un des noyaux de la parafulchène serait, du point de vue de la mésomérie, aussi peu d'accord avec la symétrie réelle de la molécule que ne l'est, à la lettre, la formule de Kekulé, pour le benzène, lorsqu'on fixe arbitrairement les positions des doubles liaisons. Dans le cas du benzène, on préfère avec raison se contenter, le plus souvent, d'un simple hexagone dont le tracé sommaire ne suggère rien qui soit contredit par les faits expérimentaux. On remarquera que c'est le même souci de simplicité et de rigueur qui a conduit Fierz à choisir, en 1918, des formules inspirées par la représentation de Werner, sans attribuer à la charge positive une place déterminée dans l'ion complexe carbénium :



Devons-nous pour cela, aujourd'hui encore, renoncer à plus de précision ? Évidemment non.

Quelques lignes du livre d'Eistert (12, p. 180-181) montrent particulièrement bien la position prise par cet auteur. D'après lui, la polémique entre l'école de Diltthey, d'une part, et les champions des formules quinoniques ou quinoloïques d'autre part, serait sans fondement. On devrait recourir aux formules limites quinoniques lorsqu'on veut rendre compte du rôle des substituants. Les formules écrites selon les principes énoncés par Wizinger conviendraient mieux dans un but de nomenclature et de classement systématique.

Il serait plus juste de dire que, si les formules limites quinoniques sont susceptibles de fournir une image de l'interdépendance des groupements et de guider l'étude mathématique des spectres par quelques schémas concrets, ce sont les formules carbénium ou carbéniate qui permettent de prévoir les transformations chimiques, de les expliquer avec le maximum de simplicité : *elles indiquent clairement le point d'attache des atomes ou des groupements dont la fixation, par une covalence, fournit un produit incolore.* Le chimiste a donc toute raison de les préférer, aussi bien pour l'écriture quotidienne des réactions que pour le classement des matières colorantes. La question n'est pas dépourvue d'intérêt pratique. Même si l'on admet que le caractère salin, accompagnant la désaturation coordinative, n'est pas directement lié aux phénomènes électroniques de l'absorption lumineuse, il n'en constitue pas moins un *signe distinctif immédiatement accessible à l'expérience du chimiste*, plus précieux pour lui que la répartition exacte de la densité des électrons π dans la molécule excitée par un photon.

Mais, à la lumière des récents progrès de la chimie-physique, il apparaît que le rapport entre l'ionisation du carbone et la couleur n'est pas aussi lointain qu'on pouvait le supposer. En effet, le carbone possède 4 électrons sur sa couche extérieure L; dans les combinaisons saturées, chacun d'eux prend part à une liaison de covalence. L'atome, entouré par un octet complet, est incapable de fournir un anion par capture d'un électron extérieur à la molécule, comme le bore dans le cas du triphénylborure de sodium; il n'a pas, comme l'azote des amines ou l'oxygène des éthers, de paire d'électrons disponible qui permette la fixation d'un ion hydrogène, pour donner de véritables sels de carbonium, analogues aux sels d'ammonium, d'oxonium, de sulfonium... Dans ces conditions, le passage à l'état ionogène ne peut avoir lieu qu'aux dépens d'une des quatre covalences, avec destruction de l'édifice moléculaire tétracoordonné. En d'autres termes, cette transformation s'accompagne nécessairement d'une *désaturation coordinative*.

Le carbone tricoordonné, ainsi obtenu, est pourvu soit d'un octet incomplet (sels de carbénium), soit d'une paire d'électrons supplémentaire (carbéniates). *Il a acquis, comme le carbone central des radicaux libres, la possibilité de prendre part aussi à des échanges d'électrons intramoléculaires.*

On sait qu'en chimie organique, seuls, des composés non saturés sont colorés. Plus précisément, depuis l'ultraviolet moyen jusqu'au début de l'infrarouge, l'absorption des radiations électromagnétiques est due aux électrons mobiles, dits électrons π , qui ne sont pas engagés dans des liaisons de covalence et qui constituent notamment les troisième et quatrième électrons des doubles liaisons. Les noyaux aromatiques et les substituants d'un triarylcannabinol aminé ou hydroxylé forment 3 systèmes non saturés *indépendants* dont les absorptions, dans l'ultraviolet moyen (entre 2500 et 3200 Å), impliquent la mise en jeu de différences d'énergie relativement considérables entre les états mésomères fondamentaux et excités. Lorsque, par suite de la formation d'un sel de carbénium, ces noyaux cessent d'être séparés les uns des autres par un atome central coordinativement saturé, le système résultant admet un beaucoup plus grand nombre de formes limites et de possibilités d'excitation distinctes, ce qui entraîne, d'après la théorie quantique, une diminution de la différence de niveau énergétique entre état fondamental et état excité, c'est-à-dire un déplacement de l'absorption vers le visible.

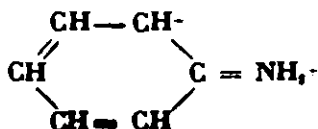
Enfin, en faisant appel à la notion de *moment électrique de transition*, Mullikan (19) montre pourquoi l'absorption des ions carbénium et carbéniate est extrêmement intense par rapport à celle de composés purement éthyléniques ou aromatiques et même plus forte que celle des radicaux libres. Ses travaux, essentiellement mathématiques, font surtout ressortir l'importance de l'état excité dipolaire des doubles liaisons; ils posent les premiers jalons d'une explication des rapports entre la couleur et l'état ionogène intramoléculaire.

La théorie électronique de la valence et la mésomérie permettent aujourd'hui, à la mécanique quantique, de rendre compte du rôle des auxochromes, porteurs et émetteurs d'électrons π , du rôle des antiauxochromes qui attirent vers eux ces électrons, et, d'une manière générale, des deux propositions fondamentales de Wizinger (7): 1° Les chromophores sont des atomes coordinativement non saturés; 2° le passage d'un atome coordinativement non saturé, c'est-à-dire d'un chromophore, à l'état ionogène provoque une très grande augmentation de l'intensité d'absorption (*).

Le concept de mésomérie englobe la parcelle de vérité que renferment les schémas quinoniques, en mettant l'accent sur l'importance de l'enchaînement continu des chromophores monoatomiques entre eux et de la liaison directe de ces chromophores avec les auxochromes positifs ou négatifs. Ainsi se trouve comblée la seule lacune de la synthèse phénoménologique de l'école de Bonn dont le point de vue trouve des justifications supplémentaires sur la base des derniers résultats de la physique des électrons.

Nous venons de voir que, pour les dérivés du triphénylméthane, le passage du carbone forménique à l'état ionogène implique sa désaturation coordinative qui assure la réunion de plusieurs groupes importants de chromophores, en un seul système mésomère. Il y a donc, à la fois, « une brusque augmentation de l'intensité d'absorption et un déplacement brusque de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde ». C'est un cas particulièrement net du phénomène d'*halochromie* (6).

La mésomérie est appelée à donner une impulsion nouvelle aux recherches électrochimiques en chimie organique. — L'effet électromère, influence de la mésomérie sur les constantes de dissociation (12, p. 42), et la considération de l'ensemble des formules limites offrent certes de riches possibilités explicatives à l'électrochimiste organicien (20). Rappelons, par exemple, qu'ils ouvrent la voie à une interprétation de la faible basicité des amines aromatiques juxta-moléculaires par rapport à celle des amines aliphatiques. Mais, en l'absence de confirmation par une étude de l'ensemble des propriétés physiques et chimiques de l'aniline, aucun électrochimiste ne songe à préconiser l'emploi exclusif d'une formule quinoléique telle que celle qui est figurée ci-contre, même si cette formule permet, en outre, de rendre compte de la position d'une bande ultraviolette, d'ailleurs arbitrairement



choisie. Pourquoi agirions-nous autrement vis-à-vis des molécules qui absorbent des radiations de longueurs d'ondes comprises entre 0,4 et 0,8 μ ?

Quelle que soit la capacité de transformations et de réactions d'un type de molécules, on part, dans des conditions expérimentales concrètes, d'un état réel moyen qu'il y a intérêt à représenter de la manière la plus simple et la plus exacte possible. Un examen approfondi des réactions chimiques, la confrontation de mesures physiques variées (moments électriques, constantes de dissociation,

(*) A condition, bien entendu, que l'atome reste coordinativement désaturé, ce qui n'a pas lieu pour l'azote dans le cas des sels d'ammonium.

susceptibilités magnétiques...), aussi bien que le dépouillement des divers spectres d'absorption et de diffusion, nous donnent des renseignements sur cet état moyen, en attendant que nous soyons en mesure de fixer dans quelle proportion intervient chaque structure limite.

Simple contribution à l'accomplissement de ce programme, la *théorie électrochimique des sels complexes de carbénium* se propose les buts suivants :

1° Expliquer les propriétés de ces colorants, et tout spécialement leurs virages en fonction des conditions de milieu physico-chimique, à partir de quelques constantes de dissociation caractéristiques de chaque type de molécules ionogènes :

2° Montrer comment l'ordre de grandeur de ces constantes de dissociation peut, le plus souvent, être déduit de ce que nous savons sur la constitution des colorants :

3° Réciproquement, tirer, des valeurs fournies par la mesure directe des constantes de dissociation, certains renseignements complémentaires, relatifs à la structure des molécules et des ions considérés.

C'est dans ces diverses voies qu'après avoir répondu à quelques objections, j'ai l'intention d'orienter de nouvelles recherches.

On doit reconnaître que les explications basées sur la mésomérie sont souvent encore assez vagues, ou prennent une forme purement mathématique, peu accessible aux chimistes. Il n'est que plus nécessaire de soumettre des cas bien déterminés à une étude expérimentale.

Je me bornerai à citer deux exemples empruntés au domaine qui nous intéresse ici tout particulièrement. L'analyse des structures limites de la fuchsone et de ses dérivés, un examen critique de l'influence du milieu physico-chimique sur l'importance qu'il faut attribuer à chacune d'entre elles constituent le problème du virage des phthaléines.

Vers 1934, j'ai considéré comme des faits d'expérience directe les propriétés électrochimiques de molécules simples, telles que l'eau, l'aniline, la *p*-phénylènediamine, l'acide sulfureux, les acides α -aminoalcane-sulfoniques... J'en ai déduit le mécanisme des réactions en jeu dans le milieu complexe de la réaction de Schiff. L'interprétation proposée gagnera en précision et en profondeur, peut-être même en exactitude, si l'on parvient maintenant à rattacher ces propriétés à des idées plus générales.

Pour ce qui est des *rapports entre la constitution et la couleur*, il semble d'ores et déjà acquis que les considérations sur la mésomérie ne sont pas une simple tentative de conciliation des anciens points de vue opposés, mais prennent un caractère analogue à celui que présentent les conceptions de Louis de Broglie par rapport aux théories corpusculaire et ondulatoire de la lumière. Elles posent des problèmes nouveaux. Elles englobent, dans une synthèse plus riche et plus souple, deux aspects du monde réel, en apparence contradictoires, et permettront certainement un jour de circonscrire leurs domaines de validité.

(1) A. MIOLATI, *Ber.*, 1893, **28**, 1788-1790. — (2) P. RUMPF, *Thèse*, Paris, 1935. — *Ann. Chim.* (11), 1935, **3**, 827-442 (Bibliographie détaillée). — (3) H. LUND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 1346-1360. — (4) P. RUMPF, *Revue scientifique*, 1939, 12-20. — (5) P. RUMPF, *C. R.*, Paris, 1934, **198**, 269-272. — (6) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, **3**, 882-894. — (7) R. WIZINGER, *Organische Farbstoffe*, Berlin et Bonn, 1933. — (8) E. HÜCKEL, *Z. Elektrochem.*, 1937, **43**, 752-788; 827-849. — (9) G. KARAGUNIS et Th. JANNAKOPOULOS, *Z. phys. Chem. B.*, 1940, **47**, 343-356. — (10) V. SCHOMAKER et L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1769-1780. — (11) J. M. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1935, 615-621; 1936, 1195-1209. — (12) B. EISTERT, *Tautomerie und Mesomerie*, Stuttgart, 1938. — (13) E. MÜLLER, *Neuere Anschauungen der Organischen Chemie*, Berlin, 1940. — (14) E. CLAR, *Ber.*, 1936, **69**, 607-614. — *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Berlin, 1941. — (15) A. L. SKLAR, *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 669-681. — (16) L. PAULING, *Proc. nat. Acad. Sci.*, Wash., 1939, **28**, 577-582. — (17) Th. FRÖSTER, *Z. Elektrochem.*, 1939, **45**, 548-573; 1941, **47**, 52-54. — (18) H. E. FIERZ et H. KÖCHLIN, *Helv. Chim. Acta*, 1918, **1**, 210-218. — (19) R. S. MULLIKAN, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 24; 121-135; 570-571. — (20) G. SCHWARZENBACH. Depuis 1930, nombreux articles dans *Helv. chim. Acta*.

(Institut de Chimie de Paris.)

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 JUIN 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. VINCENT et BIOCHE.

Est présenté pour être nommé Membre:

M. F. GUICHARD, Pharmacien Colonel, Professeur à l'École d'application du Service de Santé des troupes coloniales. Institut national d'Agronomie coloniale, avenue de la Belle-Gabrielle, Nogent-sur-Marne, présenté par M^{lle} FRANÇOIS et M. JANOT.

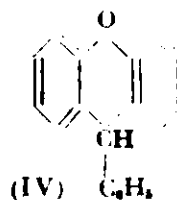
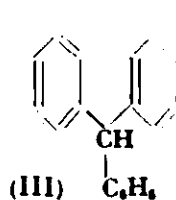
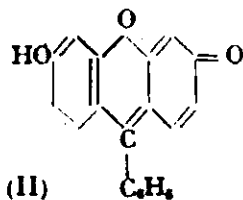
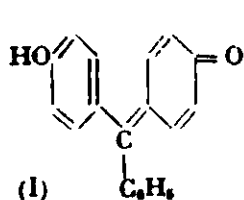
Le pli cacheté n° 902 a été déposé le 23 juin par M. le chanoine PALFRAY.

Sur la nature de l'isomérisie des trois formes tautomères des résorcine-benzéines;
par M^{lle} RAMART.
(14.5.1944).

L'analyse spectrale de la résorcine-benzéine et de ses dérivés a montré que ces composés peuvent, comme les benzaurines et les phthaléines, prendre trois formes colorées en lumière visible transformables les unes en les autres réversiblement (soient A, B, B' ces formes). La différence de structure entre ces trois isomères ne peut être expliquée par les formules ordinaires.

L'étude comparée du comportement spectral de la benzaurine (I), de la résorcine-benzéine (II) et de leurs dérivés a donné des renseignements importants en ce qui concerne la nature de l'isomérisie entre A, B, B'.

Cette étude a, par ailleurs, permis de connaître l'influence exercée, sur l'absorption et sur l'équilibre des tautomères dans divers solvants, par la présence de l'O pontal.



D'après ce que l'on connaît des modifications d'absorption provoquées par les interactions des chromophores présents dans une molécule, on pouvait prévoir que l'introduction d'un O pontal entre deux des noyaux du triphénylméthane (III) provoquerait un fort effet bathochrome et une augmentation de l'intensité d'absorption.

C'est effectivement ce que j'ai constaté. Les bandes d'absorption du phénylxanthène (IV) sont situées beaucoup plus près du rouge et ont une intensité d'absorption plus élevée que celles du triphénylméthane. Enfin il y a lieu de souligner que la première bande de (II) est plus étroite que celle de (I).

Si l'on compare les spectres de chacune des formes A, B, B' de la benzaurine à ceux des tautomères de la résorcine-benzéine, on constate que :

1° L'allure générale des bandes d'absorption des formes B et B' est sensiblement la même pour (I) et pour (II) ;

2° Quand on passe de (I) à (II), la bande visible de A subit un déplacement important vers le rouge (ce qui est entièrement conforme à ce que l'on pouvait prévoir) et elle devient plus étroite ;

3° Par contre, les bandes d'absorption de B et de B' de la résorcine-benzéine se trouvent fortement déplacées vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celles de la benzaurine.

Ces résultats apportent un nouvel argument important en faveur de l'hypothèse que j'avais émise, à la suite de recherches faites sur le comportement spectral des benzaurines et des phthaléines. J'avais pensé que la différence de structure entre A, B, B', tient à ce que le dispositif électronique du carbone central n'est

pas le même dans chacune de ces formes, comme c'est le cas pour les deux variétés de carbone.

L'examen des spectres de A des benzaurines et des phtaléines m'avait conduit à attribuer aux corps qui se trouvent sous cette forme la structure quinoïde par laquelle on les représente ordinairement. Le fait que l'introduction de l'O pontal provoque, dans le cas de A, l'effet normal d'une telle substitution confirme cette conception.

Enfin le comportement spectral anormal de B et de B' indique que leur absorption n'est pas influencée par la substitution. Ceci s'explique si l'on admet que l'apparition de la couleur dans ces molécules est due à un état particulier du carbone central, et non au couplage des chromophores présents.

Sur les variations du potentiel d'électrode du palladium hydrogéné ;
par M. Jacques BÉNARD.
(15.5.1944).

Dans une précédente communication l'auteur a étudié en collaboration avec MM. A. MICHEL et G. CHAUDRON les modifications de structure cristalline qui se produisent dans un fil de palladium chargé d'hydrogène par électrolyse à la température ordinaire, et la stabilité des phases qui prennent naissance dans cette opération.

Il se propose de montrer ici comment la mesure du potentiel d'une électrode de palladium en cours de chargement et de désorption permet de suivre à chaque instant les variations mêmes faibles de la concentration superficielle du métal en hydrogène, et dans quelle mesure elle confirme les précédents résultats. Au point de vue électrochimique, cette méthode indique les conditions dans lesquelles une électrode de palladium peut se comporter comme une électrode d'hydrogène. L'auteur en poursuit l'application à d'autres métaux doués d'un moindre pouvoir de dissolution vis-à-vis de l'hydrogène (platine, fer, etc...).

Mise en évidence par chargement en hydrogène d'une sous-structure (structure mosaïque) du fer.
par MM. Georges CHAUDRON et Léon MOREAU.
(15.5.1944).

On suppose depuis DARWIN (1922) que les cristaux, quel que soit leur volume, seraient constitués par la juxtaposition de petits blocs où la structure cristalline est parfaite. Les dimensions de ces petits blocs seraient telles qu'ils se trouveraient à la limite extrême de l'observation au microscope et en même temps ils seraient beaucoup trop gros pour être décelés aux rayons X (de l'ordre de 10^{-4} cm, soit 10.000 distances réticulaires). Dans le métal ordinaire bien recuit l'orientation de ces petits blocs serait très voisine, donc dans son ensemble le réseau paraît régulier.

Les auteurs ont poussé pendant de longues heures le chargement en hydrogène cathodique d'un monocristal de fer, il en est résulté une division très fine du cristal visible à l'objectif à immersion. Cette expérience apporte une preuve expérimentale de l'existence d'une sous-structure dans le cristal métallique, elle permet en outre d'interpréter les travaux antérieurs sur la solubilité des gaz dans les métaux. Les mesures des auteurs sur le module d'élasticité (propriété atomique) du fer chargé d'hydrogène montrent que la saturation du réseau est obtenue pour des très faibles teneurs en gaz. L'autre partie des gaz absorbés par le métal, beaucoup plus importante, se trouve donc dans les vides intermosaïques.

Application des spectres d'absorption infra-rouge à l'étude de la structure de l'ion N_3^- des azotures métalliques.
par M^{me} A. DELAY, MM. Cl. DUVAL et J. LECOMTE.
(15.5.1944).

Les auteurs donnent d'abord un certain nombre d'arguments physiques pour montrer que la formule triangulaire
$$\begin{array}{c} N \\ || \\ N > N- \end{array}$$
 n'est plus admissible.

A l'aide de trois spectromètres, ils ont déterminé les régions d'absorption infra-rouge de 6 azotures métalliques, en particulier, ils ont mesuré la position de la vibration ν_2 se trouvant dans une région inexplorée jusqu'ici pour ces composés. Enfin, ils trouvent que les azotures étudiés sont constitués par un mélange de deux formes moléculaires en résonance dont ils discutent la structure.

Remarques sur la vitesse d'hydrolyse des acides acétiques halogénés ;
par P. LAURENT et S. LENOIR.
(7.6.1944).

P. CRISTOL, C. BENEZECH et L. MERZER (*Bull. Soc. Chim.*, 1944, 11, 54) ont mesuré la vitesse de l'hydrolyse des acides acétiques halogénés en milieu très

alcalin à la température d'ébullition du milieu. Ils concluent que la réaction est du premier ordre si la concentration en soude ne change pas. On a ainsi :

$$\frac{dx}{dt} = K \times C_{\text{CH}_3\text{X-COOH}}$$

Ils ajoutent : « L'expérience montre que si C désigne la concentration en soude exprimée en normalités et A une constante, on peut écrire : $K = AC$ »

Ils en tirent de très intéressantes conséquences mathématiques mais n'interprètent pas la valeur de la constante A.

Nos résultats relatifs à l'hydrolyse de l'acide α bromo-propionique (*C. R. Soc. Physique Biologique de France*, 1943, XVII, n° 62) permettent une interprétation facile et constante.

Nous avons trouvé que pour des pH inférieurs à 13 la vitesse de l'hydrolyse se fait à deux allures différentes mais reste indépendante de la concentration en ions OH; par contre, pour les pH plus élevés, la vitesse devient proportionnelle à la concentration en ions OH. La réaction, tout en gardant une allure mono-moléculaire, devient ainsi bimoléculaire de fait.

Cette même conclusion peut s'appliquer aux résultats de CRISTOL et de ses collaborateurs.

Aux concentrations auxquelles ils opèrent, on observe une réaction pseudo-mono-moléculaire et on peut écrire, en conservant leur notations :

$$\frac{dx}{dt} = K \times C_{\text{CH}_3\text{X-COOH}} = A \times C_{\text{HONa}} \times C_{\text{CH}_3\text{X-COOH}}$$

A représente ainsi en réalité le coefficient de vitesse de la réaction bimoléculaire.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 18 DÉCEMBRE 1943.

Présidence de M. PRETTE, Président.

Sur des amines comprenant un reste anisyle.

MM. DÆUVRE et CHERVET ont préparé deux amines de ce type afin d'en examiner l'activité capillaire.

La (*p*-méthoxy-phényl)-1 propanamine ($\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$) $\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, a été obtenue par le processus suivant : l'aldéhyde anisique traité par $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ donne un alcool secondaire qui, sous l'effet de CrO_3 en milieu acétique, est transformé en la cétone correspondante; cette dernière, chauffée avec du formiate d'ammonium, fournit l'amine attendue ayant les constantes suivantes : E_b , = 130°; d_4^{15} = 1,031; tension superficielle γ , = 39 dyn/cm. En solution aqueuse à 1 0/00 la tension superficielle à 17° marque 61 dyn/cm, ce qui montre l'effet d'une activité capillaire modérée.

La (*p*-méthoxy-phényl)-1 butanamine-3, ($\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$) $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$, provient, elle aussi, de l'aldéhyde anisique qui, condensé avec l'acétone, engendre l'anisalacétone et, cette dernière cétone réduite par l'hydrogène, en présence de nickel de Raney, fournit l'anisylacétone. Celle-ci, chauffée avec de la méthanimide, vers 180°, pendant plusieurs heures, conduit à l'amine dont les constantes sont : E_b , = 145°-148°; d_4^{15} = 0,995; n_D^{15} = 1,5236; chlorhydrate, F = 138°; dérivé benzoylé, F = 93°. Une solution aqueuse à 0,5 0/00 indique, à 17°, une tension superficielle de 70 dyn/cm: cette deuxième amine manifeste une activité capillaire faible.

La dispersion spécifique relative, $10 \cdot (n_F - n_C) / (n_C - 1)$, atteint, par suite de la présence d'un noyau aromatique, pour la première amine, la valeur : 304, pour la seconde : 287, tandis que pour les amines aliphatiques saturées, elle ne dépasse guère la valeur moyenne : 185.

Sur la benzène-sulfonylation de l'hexaméthylène-tétramine.

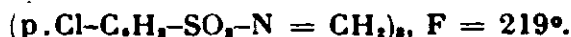
MM. J. LICHTENBERGER et L. MARTIN communiquent ce qui suit :

Après reprise de travaux antérieurs concernant l'action du benzène-sulfochlorure sur l'hexaméthylène-tétramine (J. LICHTENBERGER et E. HUG, *Bull.*, 1930, 47, 247; E. HUG, *Bull.*, 1934, 1, 1004), il a été constaté que, dans des conditions opératoires convenables, en traitant une solution aqueuse concentrée d'hexaméthylène-tétramine, à température ordinaire et sous bonne agitation, par le sulfochlorure ajouté

goutte à goutte, l'on obtient comme premier terme de réaction la di-benzène-sulfonyl-pentaméthylène-tétramine $(\text{CH}_3)_5\text{N}_4(\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_2$, paillettes hexagonales, fondant, avec décomposition, après recristallisation dans le chloroforme, à 228°-230°. Par hydrolyse acide ménagée, ce dérivé se scinde en régénérant 5 mol de formaldéhyde, 2 mol d'ammoniac et 2 mol de benzène sulfonamide, ces dernières correspondant à la moitié de l'azote total sur laquelle sont fixés les restes benzène-sulfonyls; une hydrolyse acide poussée libère la totalité de l'azote sous forme d'ammoniac. Par action ultérieure d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique (40 p : 60 p en vol.) le dérivé pentaméthylénique en question se transforme en tri-benzène-sulfonyl-triméthylène-triamine $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{N}=\text{CH}_2)_3$, crist. en aiguilles : $F = 217^\circ$; une hydrolyse acide poussée, le scinde quantitativement en formaldéhyde, ammoniac et acide benzène-sulfonique. La composition centésimale ne laisse, d'autre part, aucun doute sur l'individualité de ces deux dérivés.

Par ailleurs, d'autres sulfochlorures ont été engagés dans une réaction parallèle : le *p*-chlorobenzène-sulfochlorure, le β -naphtalène-sulfochlorure et le *p*-toluène-sulfochlorure; tous trois ont conduit aux dérivés pentaméthyléniques correspondants : $(\text{CH}_3)_5\text{N}_4(\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl.p.})_2$, $F = 245^\circ$; $(\text{CH}_3)_5\text{N}_4(\text{SO}_2-\text{C}_{10}\text{H}_7.\beta)_2$, $F = 235^\circ$; $(\text{CH}_3)_5\text{N}_4(\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3.\text{p.})_2$, $F = 235^\circ$.

Le passage de ces trois dérivés aux dérivés triméthylène-triaminés correspondants par action du mélange sulfurique-acétique précité, n'a toutefois réussi de façon absolument nette que dans le cas du premier d'entre eux, et a fourni :



Le benzyl-sulfochlorure et le méthane-sulfochlorure n'ont, jusqu'ici, pas donné lieu à formation des produits correspondants, l'hydrolyse de ces produits, par l'eau, paraissant procéder plus rapidement que leur action sur l'hexaméthylène-tétramine.

Les dérivés pentaméthylène-tétraminés précités viennent prendre leur place à côté du petit nombre de dérivés du même genre déjà décrits (dinitroso-, dichloro-, diacétyl- et bis-aryldiazo-pentaméthylène-tétramines); ils confirment, à côté d'eux, le fait que l'hydrolyse de l'hexaméthylène-tétramine en solution peu acide, fournit, comme premier terme de dégradation et par perte d'une seule molécule de formaldéhyde, la pentaméthylène-tétramine $(\text{CH}_3)_5\text{N}_4\text{H}_2$, base secondaire non isolée en elle-même; mais susceptible d'être captée par les réactifs courants du groupe $-\text{NH}-$; cette base existerait peut-être transitoirement dans le milieu, en tant que cation bivalent $[(\text{CH}_3)_5\text{N}_4\text{H}_2]^{++}$, ainsi que l'a supposé Russo (*Gazette*, 1914, 44, 1-16), à l'occasion d'une étude cinétique sur l'hydrolyse des sels d'hexaméthylène tétramine.

*Une microméthode spécifique de dosage des thiosulfates
(avec une application au dosage du soufre libre colloïdal).*

MM. Claude FROMAGEOT et Antonin ROYER exposent ce qui suit :

La méthode de dosage des thiosulfates présentée ici s'applique au dosage dans des milieux complexes, tels que les liquides biologiques ou les purées d'organes susceptibles de contenir, en plus ou moins grande proportion, des groupements réducteurs divers, réagissant sur l'iode, et rendant, par conséquent, le titrage des thiosulfates, par la méthode iodométrique classique, fort incertain, même si l'on utilise des témoins. Le principe de la méthode en question est le suivant : après élimination des sulfures et des mercaptans éventuellement présents par des sels de Zn et de Cd, on traite la solution à analyser par un acide à l'ébullition. Dans ces conditions, les thiosulfates se décomposent suivant la réaction globale :



Un dispositif convenable permet de recueillir séparément S d'une part et H_2S , d'autre part; on titre H_2S par les moyens habituels. On transforme S en H_2S par hydrogénation catalytique, puis on titre cette deuxième fraction de H_2S . La somme des deux valeurs trouvées pour H_2S correspond (à la précision du dosage près) à la moitié du soufre contenu dans le thiosulfate à doser. La méthode s'applique à des quantités de soufre des thiosulfates comprises entre 50 et 10.000 γ . Elle est précise à plus ou moins 3 0/0.

Une légère modification permet de l'appliquer au dosage du soufre libre colloïdal. Il est alors possible de doser dans le même échantillon, successivement les thiosulfates, le soufre colloïdal libre et les sulfures.

Composition du Bureau pour l'année 1944 :

Président : M. J. LICHTENBERGER.
Vice-Présidents : MM. J. COLONGE et BARNIERE.
Secrétaire : M. PARIS.
Trésorier : M. PIERRON.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 42. — L'électrochimie des sels complexes de carbénium. II. Quelques remarques à propos du (diméthylamino-4'-biphényl)-diphénylcarbinol; par P. RUMPF (13.10.43).

Une évaluation des constantes de dissociation de ce carbinol permet d'expliquer son comportement dans l'eau et dans l'acide acétique cristallisable. Pour le vérifier, il suffit de discuter, dans ce cas particulier, les diverses relations auxquelles obéissent les équilibres d'ionisation entre les formes colorées et les formes incolores d'un carbinol monoaminé. Indications sommaires sur les polyaminocarbinols. Condition à laquelle doivent satisfaire les constantes de dissociation d'un carbinol diaminé pour que ses sels soient des colorants.

Morton et Wood (1) ont préparé le carbinol $p'-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, et constaté qu'il fournit des sels incolores en milieu acide dilué, alors que, dans les mêmes conditions, le p -diméthylaminotriphénylcarbinol



se comporte un peu comme les colorants polyaminés, en donnant des solutions orangées. Contrairement à l'opinion exprimée par les auteurs, ce résultat est parfaitement conforme aux prévisions de la théorie électrochimique des sels complexes de carbénium (2), d'après laquelle, dans la série des aminotriarylméthanés, la coloration est due au passage du carbone central à l'état ionogène, les propriétés basiques de cet atome étant renforcées par la présence de fonctions amine en *para* sur les noyaux aromatiques. Pour le démontrer, calculons les diverses constantes de dissociation du carbinol en question, aussi exactement que le permettent les données numériques dont nous disposons.

Relations générales. — Selon le système de notations adopté dans un travail antérieur (2, p. 387-389), je désignerai par N, la molécule neutre; par A^+ , l'ion ammonium $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; par C^+ , l'ion carbénium $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; par A^+C^+ ou C^+A^+ , l'ion double $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2$;

par I_{A^+} , I_{C^+} , et $\text{I}_{\text{A}^+\text{C}^+}$ les coefficients d'ionisation, $\frac{[\text{A}^+]}{[\text{N}]}$, $\frac{[\text{C}^+]}{[\text{N}]}$ et $\frac{[\text{A}^+\text{C}^+]}{[\text{N}]}$; par K_{C^+} , la constante de dissociation basique du groupement carbinol, $\frac{[\text{C}^+][\text{HO}^-]}{[\text{N}]}$; par K_{HA^+} , la constante de dissociation de l'ion A^+ , $\frac{[\text{N}][\text{H}^+]}{[\text{A}^+]}$; par $\text{K}_{\text{HC}^+\text{A}^+}$, celle de la fonction ammonium de l'ion double, $\frac{[\text{C}^+][\text{H}^+]}{[\text{C}^+\text{A}^+]}$; par $\text{K}_{\text{A}^+\text{C}^+}$, la constante de dissociation basique du groupement carbinol de A^+ , $\frac{[\text{A}^+\text{C}^+][\text{HO}^-]}{[\text{A}^+]}$.

On a immédiatement :

$$\text{I}_{\text{A}^+} = \frac{[\text{H}^+]}{\text{K}_{\text{HA}^+}} \quad (\text{I})$$

$$\text{I}_{\text{C}^+} = \frac{\text{K}_{\text{C}^+}}{[\text{HO}^-]} \quad \text{Or } [\text{HO}^-] = \frac{10^{-14}[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]}, \text{ à } 25^\circ,$$

si on pose $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ pour l'eau pure et les solutions diluées.

$$\text{D'où :} \quad \text{I}_{\text{C}^+} = \frac{\text{K}_{\text{C}^+}[\text{H}^+]}{10^{-14}[\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{II})$$

$$\text{De même :} \quad \text{I}_{\text{A}^+\text{C}^+} = \frac{\text{K}_{\text{A}^+\text{C}^+}[\text{A}^+]}{[\text{HO}^-][\text{N}]} = \frac{\text{K}_{\text{A}^+\text{C}^+}[\text{H}^+]^2}{10^{-14}[\text{H}_2\text{O}]\text{K}_{\text{HA}^+}} \quad (\text{III})$$

et, en permutant l'ionisation des deux groupements, ce qui conduit à la formation du même ion double :

$$\text{I}_{\text{C}^+\text{A}^+} \equiv \text{I}_{\text{A}^+\text{C}^+} = \frac{\text{K}_{\text{C}^+}[\text{H}^+]^2}{10^{-14}[\text{H}_2\text{O}]\text{K}_{\text{HC}^+\text{A}^+}} \quad (\text{IV})$$

Ces résultats montrent que :

$$\frac{\text{K}_{\text{A}^+\text{C}^+}}{\text{K}_{\text{C}^+}} = \frac{\text{K}_{\text{HA}^+}}{\text{K}_{\text{HC}^+\text{A}^+}} \quad \text{Soit } 10^3 \text{ la valeur commune de ces deux rapports.} \quad (\text{V})$$

Si une molécule possède une fonction amine et une fonction carbinol, l'ionisation de chacune de ces deux fonctions multiplie par le même facteur la basicité de la seconde (les basicités étant proportionnelles à Kc^+ , à $\frac{1}{K_{HA^+}}$, etc.). L'expérience montre que ce facteur 10^A est toujours ≤ 1 .

Les constantes de dissociation du (diméthylamino-4'-biphényl)-diphénylcarbinol. — En attendant que les produits préparés par Morton et Wood puissent être soumis à une étude électrochimique directe qui serait d'ailleurs fort instructive, quelques raisonnements par analogie, sur les constantes qui viennent d'être définies, fournissent une idée suffisante de leur ordre de grandeur dans le cas particulier du (diméthylamino-4'-biphényl)-diphénylcarbinol.

Lund (3) a mesuré la constante de dissociation du *p-p'-p''*-triméthoxytriphenylcarbinol : $Kc^+ = 10^{-15.77}$, à 25° , en solution aqueuse diluée. D'après Baeyer et Villiger (4), le triphénylcarbinol non substitué serait environ 300 fois (286 fois) moins basique; d'où $Kc^+ = 10^{-18.8}$, ce qui donne pour les biphényl-diphénylcarbinol, di-biphényl-phénylcarbinol et tri-biphénylcarbinol (respectivement 3, 5 et 7 fois plus basiques, suivant Ziegler et Boye (5) auxquels se réfèrent Morton et Wood) : $Kc^+ = 10^{-17.75}$, $10^{-17.5}$ et $10^{-17.4}$.

D'après les auteurs américains, le transfert d'influence électrochimique à travers deux phényles s'effectue de telle sorte que, dans les conditions comparables où ils se sont placés, le rapport entre les quantités d'acide sulfurique nécessaires pour faire apparaître, en milieu acétique, la coloration du tri-biphénylcarbinol et celle de son dérivé triméthoxylé (*p-p'-p''*-tri-*p*-anisyl-triphenylcarbinol) est voisin de 100, comme pour la paire triphénylcarbinol et tri-biphénylcarbinol. On peut donc admettre que, dans les deux cas, le rapport des constantes de dissociation est du même ordre de grandeur, soit, comme nous venons de le voir, égal à 7 environ. D'où, pour le trianisyltriphenylcarbinol : $Kc^+ = 10^{-16.55}$. Ainsi, l'introduction en *para* de trois méthoxyles, séparés chacun du carbone central par l'un des trois doubles noyaux biphényle, a sensiblement même action, sur la basicité de ce carbone, que la fixation d'un seul méthoxyle séparé par un noyau simple phényle : multiplication de Kc^+ par 6,3 d'après Baeyer et Villiger. La loi exponentielle approchée de Baeyer, valable pour ces carbinols halochromes faiblement basiques, permet de déduire du résultat précédent qu'un seul méthoxyle *a*, dans le premier cas, une influence électrochimique *a peu près égale à la racine cubique de celle qu'il exerce dans le second cas*.

A titre de contrôle, comparons maintenant l'influence d'un deuxième groupement $-NH_2$, en *para*, sur la basicité des fonctions amine de l'aniline et de l'amino-4-biphényle. Le rapport

$$R = \frac{\text{Constante de dissociation de l'ion anilinium}}{\text{Constante de dissociation de l'ion } p\text{-aminophénylammonium}}$$

est, à 18° (6) (7) :

$$\frac{10^{-4.86}}{10^{-6.25} + \log 2 (*)} = 10^{1.37}$$

à un facteur $10^{+0.05}$ près, car les valeurs des pK_s thermodynamiques, résultats de mesures et de calculs de correction effectués par des auteurs différents, ne peuvent guère être considérées comme comparables à moins de 0,02 ou 0,03 unité près.

Dans le cas de l'amino-4-biphényle et de la benzidine, à 20° , on a, sous la même réserve (6) (9) :

$$R' = \frac{10^{-4.33}}{10^{-4.59} (**) + \log 2} = 10^{0.36}.$$

Nous trouvons ici :

$$R = R^{3.51}$$

Pour les deux exemples considérés, $\log R / \log R'$ est du même ordre de grandeur. Le transfert de basicité à travers $-C_6H_4-C_6H_4-$ est au plus égal à la racine cubique du transfert à travers $-C_6H_4-$.

On commence aujourd'hui à connaître les multiples facteurs qui admettent pour résultante l'influence exercée par un ou par plusieurs atomes sur diverses propriétés et en particulier sur la constante de dissociation d'un groupement

(*) Correction statistique, introduite par Wegscheider (8) pour les diacides et applicable aussi dans le cas des ions ammonium des diamines. Cette correction est destinée à tenir compte de la différence entre la basicité de la diamine (valeur expérimentale de la première constante de dissociation) et la basicité réelle de chacun de ses deux groupements ionogènes identiques. Lorsque les constantes de dissociation sont déterminées par électrométrie, le terme correctif de Wegscheider, $\log 2$, intervient seul, si on peut négliger la concentration des ions divalents formés au milieu du titrage de la première fonction. Il

appartenant à une même molécule. L'effet de polarités alternées *A* se transmet de proche en proche le long d'une chaîne intercalaire quelconque; il a été entrevu par Ebert (11) qui l'a distingué de ce qu'on appelle maintenant l'effet de champ *F*, action électrostatique à travers la molécule et le solvant, déjà étudiée par Bjerrum (12). De nombreux chercheurs (voir notamment 7) ont démontré l'existence d'un troisième effet: Eistert a clairement défini cet effet électromère *E* qui intervient lorsque les groupements influencé et influençant peuvent entrer en jeu dans une mésomérie (13). Il y a lieu aussi d'envisager parfois des phénomènes purement stériques.

A, *F*, *E*, etc..., agissent chacun selon leurs lois propres, en fonction de la structure de l'édifice moléculaire et de la distance; leurs importances relatives diffèrent dans chaque cas particulier. Nous ne pouvions donc *a priori* espérer trouver une valeur constante pour les rapports $\log R/\log R'$ qui envisagent l'ensemble des interactions *A*, *F*, *E*, etc..., exercées et subies par des groupements quelconques, intervenant deux à deux de part et d'autre des deux systèmes aromatiques considérés.

L'accord précédent n'en est que plus remarquable. Il indique un certain parallélisme entre les actions basifiantes de $\text{CH}_3\text{O}-$ et celles de $\text{H}_2\text{N}-$ sur les fonctions carbinol et amine, parallélisme dû vraisemblablement à une prépondérance de l'effet *E*.

Quoi qu'il en soit, il est légitime d'appliquer ce résultat, purement expérimental, au cas tout à fait analogue des deux carbinols diméthylaminés en *para*. Pour le diméthylaminotriphénylcarbinol, en attendant le résultat d'une mesure directe (**), les valeurs des constantes de dissociation de colorants déjà étudiés (2) (14) permettent de prévoir que K_{C^+} est très voisin de 10^{-14} . La comparaison avec le triphénylcarbinol donne $R \neq 10^{7.2}$. D'où $R' \neq 10^{1.4}$, ce qui fournit, pour le carbinol diméthylaminobiphényle: $K_{\text{C}^+} \neq 10^{-17.75}$, $10^{1.4} = 10^{-15.35}$.

La présence du groupement $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{OH}$, en *para* par rapport à $-\text{NR}_2$ sur un noyau benzénique, modifie très peu la dissociation de cette fonction amine (2, p. 416-417); on peut *a fortiori* négliger cette influence de part et d'autre du groupement biphényle et prendre, pour K_{HA^+} du carbinol de Morton et Wood, la constante de dissociation de l'ion 4-biphényl-diméthylammonium, c'est-à-dire $10^{-4.75}$ environ, puisque les valeurs indiquées dans la littérature (6) pour l'amino-4-biphényle, l'aniline et la diméthylaniline sont respectivement, à 25°: $10^{-4.27}$, $10^{-4.58}$ et $10^{-5.06}$.

Le (diméthylamino-4'-biphényl)-diphénylcarbinol en solution aqueuse. — Nous avons maintenant les données nécessaires pour comprendre les propriétés de ce carbinol.

D'après les relations (I) et (II),

$$\frac{[\text{C}^+]}{[\text{A}^+]} = \frac{1_{\text{C}^+}}{1_{\text{A}^+}} = \frac{K_{\text{C}^+} \cdot K_{\text{HA}^+}}{10^{-14} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \text{ soit, environ, } \frac{10^{-6.10}}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{VI})$$

quel que soit le pH.

Dans un acide dilué où $[\text{H}_2\text{O}] \neq 1$, la proportion d'ions carbénium colorés, par rapport aux ions ammonium incolores, est de l'ordre du millionième. Le rapport précédent est beaucoup plus voisin de 1 (*) pour le *p*-diméthylaminotriphénylcarbinol qui fournit effectivement des sels colorés en solution aqueuse.

On a, d'autre part, d'après les relations (III), (V) et (I):

$$\frac{[\text{C}^+\text{A}^+]}{[\text{A}^+]} = \frac{K_{\text{C}^+} \cdot 10^{\Delta} \cdot [\text{H}^+]}{10^{-14} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \text{ soit ici } \frac{10^{-1.35+\Delta} \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{VII})$$

Comme nous le verrons plus loin, Δ , toujours négatif, est, en valeur absolue, plus grand que R' , donc égal à plusieurs unités. Il en résulte que les ions divalents

en est bien ainsi pour la *p*-phénylène-diamine. Sinon, la correction totale est comprise entre $\log 2$ et $\log 3$ (voir 2, cf. p. 407 en note, et 10).

(**) La valeur $10^{-5.09}$, fournie par Prideaux et Parkinson, représente le résultat brut d'une extrapolation, pour l'eau pure, des pH observés, dans divers milieux hydro-alcooliques, après addition de 0,02 molécule d'acide chlorhydrique et de 0,04 molécule de benzidine par litre. Pour tenir compte du fait que les valeurs approchées expérimentales des première et seconde constantes de dissociation sont peu différentes, j'ai ajouté à l'exposant le terme correctif + 0,07, calculé à l'aide de la relation rigoureuse indiquée par Auerbach et Smolczyk (10, p. 83). Enfin, la correction d'activité, que Prideaux et Parkinson paraissent avoir négligée, a été effectuée de manière à rendre la constante de dissociation comparable à la valeur adoptée par Hall et Sprinkle pour l'amino-4-biphényle.

(***) Une étude approfondie du *p*-diméthylaminotriphénylcarbinol et du vert malachite est actuellement en cours au laboratoire. Elle sera étendue ensuite au violet cristallisé, à la fuchsine et à quelques dérivés bromés, sulfonés...

(*) Approximativement égal à 10^{-3} (mesure directe).

C^+A^+ , colorés eux aussi, n'apparaîtraient en solution aqueuse que pour des pH fortement négatifs, condition irréalisable si l'acide est dilué.

Ainsi s'explique l'absence de coloration observée par Morton et Wood.

Les carbinols dans l'acide acétique. — Bien que l'électrochimie des solutions non aqueuses ait fait jusqu'ici l'objet de peu de travaux, il est presque toujours possible d'interpréter qualitativement les faits observés. C'est particulièrement facile dans le cas de l'acide acétique cristallisable, grâce aux belles recherches de Hall et de ses collaborateurs (15) qui ont étudié, au moyen de l'électrode à chloranile, le titrage de diverses amines par l'acide perchlorique.

La diméthylaniline se comporte comme une base forte, entièrement ionisée dans le solvant pur : sa courbe de titrage par l'acide perchlorique correspond à des activités de l'ion H^+ encore plus faibles que celles que l'on observe lors de la saturation progressive d'une quantité équimoléculaire d'acétate de sodium. Dans les deux cas, l'acide fort fait reculer l'ionisation des anions acétate, ce qui entraîne une augmentation de l'activité des ions hydrogène, conformément à la relation qui exprime que le produit des activités des ions du milieu est constant :

$$[H^+].[CH_3.CO_2^-] = K.$$

Nous avons expliqué précédemment pourquoi la constante de dissociation de la fonction aromatique tertiaire du carbinol de Morton et Wood est, sans aucun doute, en solution aqueuse, à peine inférieure à celle de la diméthylaniline : *dans le solvant acide, la molécule neutre N sera donc immédiatement remplacée par A^e*

Par contre, des amines plus difficilement ionisables, telles que la diphenylamines ($pK_{H_2O} = + 0,85$), fournissent une courbe de neutralisation normale dans le milieu acétique-perchlorique. Les basicités relatives, déterminées dans ces conditions, suivent assez fidèlement l'ordre des constantes de dissociation mesurée en solution aqueuse. Le diagramme de correspondance, tracé par Hall, indique, pour les divers pK_{H_2O} , les rapports des activités des ions H^+ dans les milieux acétiques où s'effectue la demi-ionisation des amines correspondantes. C'est ainsi que la demi-ionisation d'une amine, dont le pK_H serait égal à -1 dans l'eau, exige, dans l'acide acétique, une activité des ions hydrogène égale à $10^{3,5}$ fois l'activité trouvée pour une solution renfermant, par litre, 0,025 molécule d'acétate de diméthylaniline et 0,025 molécule de perchlorate de diméthylaniline.

Remplaçons cette amine faiblement basique par un carbinol de même constante de dissociation 10^{-14} dans l'eau pure. En milieu acétique, la valeur de $[H^+]$ correspondant à la demi-ionisation n'est plus, dans ce cas, un invariant mais une fonction de $[H_2O]$ (relation II). L'écart précédent se trouve plus ou moins compensé par la faible activité de l'hydroxyle, très variable avec les traces d'eau introduites, volontairement ou non, dans le solvant. Mais il résulte des évaluations précédentes que l'activité de l'eau devrait atteindre une valeur extraordinairement faible pour que l'ion C^+ du (diméthylamino-4'-biphényl)-diphénylcarbinol parvienne véritablement à entrer ainsi en compétition avec l'ion A^+ . On ne peut espérer apercevoir la couleur de C^+ que dans des milieux extrêmement déshydratants, tels que l'anhydride acétique et, peut-être, l'acide sulfurique concentré.

Pretons maintenant la solution incolore renfermant des ions A^+ . Ajoutons, comme Morton et Wood, de l'acide perchlorique à 60 0/0 additionné d'un excès d'anhydride acétique : $[H_2O]$ diminue sous l'influence de l'excès d'anhydride, mais, avant que C^+ ait pu se former aux dépens de A^+ , l'acide fort a fait reculer entièrement l'ionisation des anions acétate libérés lors de la salification de la fonction amine aromatique par le solvant. Les courbes potentiométriques de Hall montrent qu'après introduction d'un équivalent d'acide perchlorique dans la solution acétique d'une amine de basicité comparable à celle de la diméthylaniline, l'activité des ions H^+ atteint une valeur intermédiaire entre les points de demi-saturation de l'acétoxime et de la colchicine, dont les pK_{H_2O} sont respectivement $+ 1,75$ et $+ 1,65$. Dans la solution ainsi « neutralisée », comme dans le solvant acétique pur, une trace supplémentaire d'acide fort détermine une très brusque diminution du pH acétique. La grande acidité du milieu obtenu, sa déshydratation simultanée par action progressive de l'excès d'anhydride déplacent l'équilibre en faveur de A^+C^+ (relation VII). Cette saturation des deux fonctions basiques supprime l'influence bathochrome du groupement $-N(CH_3)_2$ et entraîne l'apparition d'une coloration jaunâtre qui ressemble davantage à celle des ions triphénylcarbénium qu'à celle des ions p -diméthylaminotriphénylcarbénium, ainsi que Morton et Wood ont pu le constater.

D'ailleurs, d'après la définition de $K_{HC^+A^+}$:

$$\frac{[A^+C^+]}{[C^+]} = \frac{[H^+]}{K_{HC^+A^+}} \quad (VIII)$$

Dès l'addition des premières gouttes d'acide perchlorique en excès, $[H^+]$ atteint une valeur de 100 à 1000 fois supérieure à l'activité observée au point final de la neutralisation de la fonction amine aromatique, 10^4 à 10^6 fois l'activité au point

de demi-neutralisation apparente de cette fonction en solution 0,05 M. Ces valeurs correspondent à la salification de bases plus faibles que l'*o*-nitraniline ou l'acétamide ($pK_{H(A),0}$ voisins de 0). Pour qu'à de telles acidités A^+C^+ ne l'emporte pas sur C^+ , il faudrait que l'ionisation du carbinol agisse sur l'ion lié ammonium au point de remplacer K_{HA}^+ par une constante de dissociation $K_{HC^+A^+} \cdot 10^4$ à 10^6 fois plus forte, ce qui était *a priori* peu vraisemblable, dans le cas de deux groupements ionogènes séparés par le double noyau biphényle.

Les autres essais de Morton et Wood confirment notre interprétation et apportent quelques renseignements complémentaires.

I. — Si la solution acétique du carbinol aminé renferme du tri-biphénylcarbinol, ou même du biphényl-diphénylcarbinol, la couleur des ions de ces indicateurs apparaît dès la fin du titrage de la fonction amine, *avant celle des ions* A^+C^+ . Cette observation indique que la fonction carbinol de l'ion A^+ est moins basique que le biphényl-diphénylcarbinol non substitué. On retrouve ce fait bien connu : alors qu'une fonction amine en *para* est fortement basifiante, le groupement ionisé $-NH(CH_3)^+$ est *acidifiant*. Suivant les notations adoptées ci-dessus, Δ est, en valeur absolue, plus grand que R' .

II. — L'apparition de la couleur de l'ion tri-biphénylcarbénium indique un début d'ionisation du carbinol correspondant, dès le milieu de la saturation de la diphénylamine. Ce fait ne signifie nullement que les basicités réelles des deux composés soient du même ordre de grandeur. Il montre, en vérité, que, dans le milieu acétique déshydraté, les coefficients d'ionisation, $\frac{K_{C^+} \cdot [H^+]}{10^{-14} \cdot [H_2O]}$ pour le

carbinol et $\frac{[H^+]}{K_{H^+}}$ pour l'amine, deviennent comparables vers le milieu du titrage de l'amine par l'acide perchlorique à 60 0/0 renfermant un excès d'anhydride. Cette observation permettrait de calculer $[H_2O]$ dans la solution, à partir des indications du diagramme de Hall et du résultat d'une mesure colorimétrique.

III. — Toujours en raison de la diminution de l'activité de l'eau dans le solvant acétique, lors de l'expérience appelée par Morton et Wood « titrage en compétition », le *p-p'-p''*-tri-*p*-anisyl-triphénylcarbinol vire déjà lorsqu'on n'a ajouté que les 7/10 environ de l'acide perchlorique nécessaire pour neutraliser les anions acétate libérés par l'ionisation de la fonction amine aux dépens du solvant. Mais, contrairement à ce que semblent penser ces auteurs, ce carbinol ne s'ionise pas alors que la solution renferme encore un pourcentage élevé de groupements $-N(CH_3)_2$ libres, non salifiés.

Nous avons vu, en effet, que la fonction carbinol du dérivé aminé est, très vraisemblablement, nettement plus basique ($K_{C^+} \neq 10^{-15,35}$) que le carbinol triméthoxylé ($K_{C^+} \neq 10^{-16,55}$). Le coefficient d'ionisation du premier carbinol est donc, dans un milieu donné, environ 16 fois plus grand que celui du second, dans la mesure où le remplacement de l'eau par de l'acide acétique ne modifie pas l'ordre de grandeur du rapport des basicités des deux carbinols. Il y a tout lieu de penser que cette hypothèse est légitime. Dans ces conditions, si l'ion triméthoxylé C^+ apparaît le premier, c'est que le rapport des concentrations des molécules neutres compense largement le rapport des coefficients d'ionisation.

$$\text{On a : } \frac{[C^+]}{[N]} \neq \frac{10^{-15,35} \cdot [H^+]}{10^{-16} \cdot [H_2O]} = k \cdot 10^{-15,33}$$

$$\frac{[C^{++}]}{[N']} \neq k \cdot 10^{-16,55}$$

$$\text{D'où : } \frac{[C^+]}{[N] \cdot 10^{-15,35}} \neq \frac{[C^{++}]}{[N'] \cdot 10^{-16,55}}$$

Donc, le fait que $[C^{++}]$ soit beaucoup plus grand que $[C^+]$, implique que $[N']/[N]$ est, au moment du virage, beaucoup plus grand que $10^{+1,20}$, et non pas égal à

$$\frac{0,0000313}{0,0000498 - 0,0000358} = 2,24,$$

valeur calculée, à partir des données numériques du mémoire de Morton et Wood, en admettant une ionisation progressive de l'amine par l'acide perchlorique.

L'ionisation du groupement diméthylaminé par le solvant se trouve ainsi directement vérifiée.

Les carbinols poly-(diméthylamino-4'-biphényles). — Considérons tout d'abord le bis-(diméthylamino-4'-biphényl)-phénylcarbinol, encore inconnu. Ses sels ne peuvent être des matières colorantes.

En effet, pour son homologue phénylé, le vert malachite, $K_C^+ = 10^{-7.05}$, d'après les mesures de Cohen-Henriquez (14). On a donc, en raisonnant comme précédemment : $R = 10^{11.45}$ et $R' \leq 10^{3.75}$. La constante de dissociation du carbinol bis-diméthylaminobiphénylé est alors :

$$K_C^+ \leq 10^{-17.5} \cdot 10^{3.75} = 10^{-13.75}.$$

J'ai montré (2) que, pour le *p-p'*-diaminotriphénylcarbinol, base du violet de Doebner, les valeurs des constantes de dissociation des ions ammonium, mono- et divalents, sont très voisines. Après avoir effectué toutes les corrections, on trouve à 18° :

$$K_{HA^+} = 10^{-4.6}; \quad K_{HA^+A^+} = 10^{-4.25}$$

Pour l'aniline, $K_H = 10^{-4.68}$.

$pK_{HA^+} - pK_{H \text{ (aniline)}}$ = 4,60-4,68 = - 0,08 représente l'influence, presque négligeable, du groupement $(H_2N-C_6H_4)C(OH)(C_6H_5)$ en *para*.

$pK_{HA^+A^+} - pK_{HA^+} = - 0,35$ représente l'influence de l'ionisation d'un des groupements $-NH_2$, sur le second.

Dans le cas du bis-(diméthylamino-4'-biphényl)-phénylcarbinol, les distances entre groupements ionogènes sont beaucoup plus grandes. Nous en tenons compte en déduisant, à partir de la valeur $K_H = 10^{-4.75}$ admise pour l'ion 4-biphényl-diméthylammonium, les constantes de dissociation probables $K_{HA^+} = 10^{-4.70}$ et $K_{HA^+A^+} = 10^{-4.50}$.

Les calculs effectués à propos du violet de Doebner (2, p. 418) montrent qu'en raison de la faible basicité de la fonction carbinol, par rapport à celles des deux fonctions amine, ce sont les ions ammonium incolores, et notamment les ions divalents, qui l'emporteraient dans les solutions aqueuses acides du diamino-carbinol biphénylé :

$$\frac{[A^+]}{[C^+]} = \frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{K_{HA^+} \cdot K_C^+} \geq 10^{4.45} \cdot [H_2O]$$

$$\frac{[A^+A^+]}{[C^+]} = \frac{10^{-14} \cdot [H^+] \cdot [H_2O]}{K_{HA^+} \cdot K_{HA^+A^+} \cdot K_C^+} \geq 10^{3.95} \cdot [H^+] \cdot [H_2O]$$

Si $[H_2O]$ est voisine de 1, l'ion coloré C^+ est *virtuel* : pour des acidités croissantes, il serait déjà remplacé par l'ion ammonium divalent incolore A^+A^+ autour du pH 9, alors qu'il ne peut se former, aux dépens du carbinol N, qu'autour du pH 0; car $I_{C^+} = 1$ si $[H^+] = \frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{K_C^+}$, c'est-à-dire ici si $pH \neq 14 - 13,75 = 0,25$, ce qui correspond à des solutions acides voisines de la normalité. Il faudrait que $[H_2O]$ atteigne une valeur extrêmement faible pour que cet écart soit compensé.

Enfin, l'ionisation des fonctions amine diminuant encore la basicité du groupement carbinol (facteurs 10^4), si $[H_2O]$ restait de l'ordre de 1, les ions polyvalents dissymétriques C^+A^+ et $C^+A^+A^+$ ne pourraient l'emporter, sur A^+ et sur A^+A^+ , que dans des milieux de pH nettement inférieurs à + 0,25, c'est-à-dire négatifs. Autrement dit, pas de coloration, sauf dans les acides très concentrés.

Par contre, les ions carbénium des colorants *vert malachite* et *violet de Doebner* se forment respectivement autour des pH 6,95 et 5,9; ils ne font place aux ions ammonium divalents incolores que vers les pH 2,55 et 3,1, en parfait accord avec les résultats du calcul. *Pour que les sels de carbinols diamnés soient ainsi de véritables matières colorantes, il faut que l'ionisation du carbone central, qui entraîne l'apparition de bandes d'absorption dans le spectre visible, s'effectue à des pH plus élevés que la décoloration par les acides, en faveur de l'ion ammonium divalent. On doit donc avoir, d'après les relations précédentes :*

$$\frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{K_C^+} < \frac{K_{HA^+} \cdot K_{HA^+A^+} \cdot K_C^+}{10^{-14} \cdot [H_2O]}$$

c'est-à-dire :

$$K_C^+ > \frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{(K_{HA^+} \cdot K_{HA^+A^+})^{0.5}}$$

A propos du violet cristallisé, j'aurai l'occasion d'examiner de plus près le comportement du *ter*-(diméthylamino-4'-biphényl)-carbinol, cas à peine plus complexe que le précédent et tout à fait analogue. La possibilité d'existence d'un ion ammonium trivalent $A^+A^+A^+$ conduit à des conclusions encore plus nettes, dans le sens que nous venons d'indiquer. Leur vérification qualitative par Morton et Wood met en évidence, une fois de plus, le parallélisme entre la basicité du carbone central et les propriétés caractéristiques des colorants aminés du groupe du triphényl-

(1) A. A. MORTON et W. A. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2902-2905. — (2) P. RUMPF, *Ann. Chim.*, (11), 1935, **8**, 327-442. — (3) H. LUND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 1346-1360. — (4) A. BAEYER et V. VILLIGER, *Ber.*, 1902, **35**, 3013-3033. — (5) K. ZIEGLER et E. BOYE, *Ann. Chem.*, 1927, **458**, 229-247. — (6) N. F. HALL et M. R. SPRINKLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3469-3585. — (7) M. KOLTHOFF et W. BOSCH, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1929, **48**, 37-48. — (8) R. WEGSCHEIDER, *Monatshfte*, 1895, **15**, 153. — (9) E. B. R. PRIEUX et J. H. PARKINSON, *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 963-966. — (10) F. AUERBACH et E. SMOLCZYK, *Z. phys. Chem.*, 1924, **110**, 65-141. — (11) L. EBERT, *Ber.*, 1925, **58**, 175-184. — (12) N. BJERRUM, *Z. phys. Chem.*, 1923, **105**, 219-242. — (13) B. EISTERT, *Tautomerie und Mesomerie*, Stuttgart, 1938. — (14) P. COHEN-HENRIQUEZ, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1933, **52**, 995-1000. — (15) N. F. HALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 5115-5128; N. F. HALL et T. H. WERNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2367-2386.

(Institut de Chimie de Paris.)

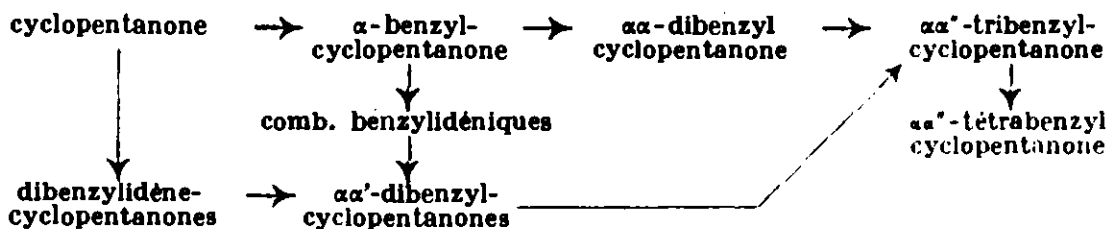
N° 43. — Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (13° mém.).
Polybenzylcyclopentanones; par MM. R. CORNUBERT, Pierre ANZIANI
et Guy MORELLE (27.7.43).

Les auteurs ont rencontré les diverses orthobenzylcyclopentanones dans les nombres exigés par la théorie des noyaux plans.

Dans le précédent mémoire de cette série (1) il a été indiqué qu'aux divers degrés de benzylation de la cyclohexanone en α et α' par rapport au carbonyle, le nombre des isomères formés était en accord avec le nombre théorique tel qu'on peut le déterminer en s'appuyant sur la théorie des noyaux plans, à l'exception toutefois de la dibenzylation, stade pour lequel quatre corps de composition voulue ont été trouvés au lieu de trois.

Il était par suite indiqué de réaliser des expériences identiques en série cyclopentanique; ce sont ces recherches que nous allons résumer dans le présent mémoire.

Jusqu'à ces travaux avaient été décrites: 1° l' α -benzylcyclopentanone, Eb₁₁ = 151°5 (2); 2° les α,α' -dibenzylcyclopentanones, F = 39° et F = 58° (2); par contre l' α,α' -dibenzylcyclopentanone ainsi que les α,α' -tri- et tétrabenzylcyclopentanones n'avaient pas encore été isolées. Les expériences anciennes (2) (3) et nouvelles se résument dans le tableau suivant:



La cétone dibenzylée obtenue par benzylation de l' α -benzylcyclopentanone (1) n'a pas cristallisé; de plus, traitée par le benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique dans le but d'essayer de déterminer la position occupée par le deuxième groupe benzyle ainsi introduit, elle n'a donné ni combinaison benzylidénique ni combinaison tétrahydropyronique. Très péniblement, comme il est indiqué dans la partie expérimentale, nous avons pu en isoler une oxime, elle-même plus que difficilement hydrolysable qui a conduit à un liquide visqueux qui est une dibenzylcyclopentanone car sa dibenzylation a engendré l' α,α' -tétrabenzylcyclopentanone. Étant donné que cette oxime diffère de celle obtenue à partir des α,α' -dibenzylcyclopentanones (2), étant donné que la méthylation de l' α -méthylcyclopentanone ne conduit qu'à de très petites quantités d' α,α' -diméthylcyclopentanone, simplement soupçonnées d'ailleurs, à côté de quantités importantes d' α,α' -diméthylcyclopentanone effectivement caractérisées (4) étant donné que la méthylation de l' α -méthylcyclohexanone s'effectue dissymétriquement pour 85 0/0 environ (5) tandis que la benzylation de l' α -benzylcyclohexanone se développe dissymétriquement pour 95 0/0 au moins (6), il faut penser que la dibenzylcyclopentanone ainsi préparée représente l' α,α' -dibenzylcyclopentanone.

Mais, de cette cétone si péniblement régénérée de son oxime, et que nous considérons comme étant l' α,α' -dibenzylcyclopentanone, il nous a été impossible d'obtenir une combinaison benzylidénique; faut-il rapprocher cet anéantissement d'un réflexe cétonique classique chez une cétone comportant le groupe $-\text{CH}_2\text{CO}-$ et la faible activité cétonique? Il serait dans tous les cas logique qu'une cétone de caractère fonctionnel peu marqué présentât des réflexes cétoniques peu développés.

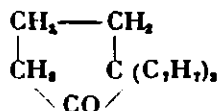
Quoi qu'il en soit, les difficultés inattendues rencontrées dans l'étude de l'action du benzaldéhyde sur l' α,α' -dibenzylcyclopentanone, nous ont empêchés de faire la comparaison espérée de la série cyclopentanique et de la série cyclohexanique;

nous rappellerons que les α,α' -dibenzylcyclopentanones engendrent leur combinaison tétrahydropyronique avec un rendement de 98 0/0; elles sont donc très faciles à décèler (2).

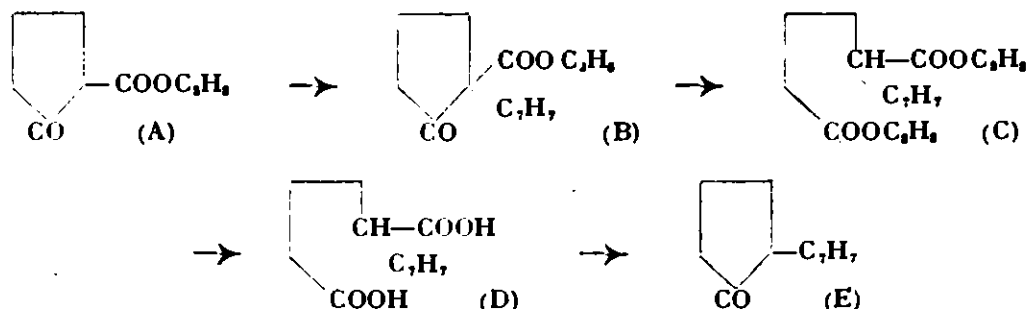
PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — α,α' -dibenzylcyclopentanone (7)

Elle a été obtenue par benzylation de l' α -benzylcyclopentanone par la méthode à l'amidure de sodium.



Préparation de l' α -benzylcyclopentanone. — Nous avons déjà donné diverses indications à ce sujet (2); nous ne fournirons que les quelques renseignements complémentaires suivants. Lors de la benzylation de l'ester de Dieckmann (A), il faut abandonner le chlorure de benzyle avec l'ester sodé pendant 48 heures au moins si l'on veut atteindre un rendement minimum de 85 0/0. De plus il est pré-



férable de ne pas opérer sur plus de 30 g d'ester à la fois sans quoi le rendement diminue; le mieux est par suite de faire côte à côte une série d'opérations de ce type et de les réunir ensuite pour le traitement ultérieur. Enfin la réaction de benzylation est très exothermique lorsqu'on emploie le bromure, mais l'élévation de température est peu importante si l'on travaille avec le chlorure. Avec ce dernier nous avons presque toujours obtenu le benzyladipate d'éthyle (C) tandis qu'avec le bromure nous avons très souvent isolé le benzylcyclopentanonecarbonate d'éthyle (B).

L'acide α -benzyladipique (D) s'obtient en chauffant pendant 6 heures cet α -benzyladipate d'éthyle (62 g) avec une solution de 33,2 g de potasse dissous dans 440 cm³ d'alcool absolu. Après traitement par l'eau et épuisement à l'éther qui enlève une petite quantité d'une huile brune, le traitement par l'acide sulfurique à 10 0/0 précipite un liquide huileux qui cristallise lentement et qu'on purifie par recristallisation dans l'eau bouillante; à ce sujet il faut remarquer que l'acide réapparaît facilement à l'état liquide par refroidissement si l'on n'élimine pas avec soin l'huile plus ou moins brune qui représente la matière première n'ayant pas réagi. Le rendement en produit brut est approximativement de 90 0/0, celui en produit pur d'environ 50-60 0/0.

La cyclisation en α -benzylcyclopentanone (E) ne nécessite aucune explication complémentaire. Quant à cette cétone, elle donne une oxime, $F = 119^\circ$, qui se prépare aisément en milieu hydroalcoolique en faisant agir 1 mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1 mol. d'acétate de sodium sur 1 mol. de cétone à l'ébullition.

Analyse :

Trouvé N 7,85 th. ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ON}$) 7,41

Benzylation de l' α -benzylcyclopentanone. — Pendant 6 heures on chauffe 26 g de cétone et 6 g d'amidure dans 1 l d'éther anhydre (8) puis ajoute 18 g de chlorure de benzyle en chauffant encore pendant 6 h. Après le traitement classique, on fractionne sous vide, ce qui a fourni les portions 170-220 et 220-270 sous 32 mm. Dans la première, l' α -benzylcyclopentanone a été caractérisée par son oxime; quant à la deuxième, elle n'a pas cristallisé.

Cette fraction 220-270, traitée par l'aldéhyde benzofque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ne nous a pas permis d'isoler un dérivé solide de quelque nature que ce soit; de la même façon un essai de condensation avec le benzaldéhyde sous l'influence du méthylate de sodium (cétone 1 g aldéhyde 0,4, Na 0,09, alcool méthylique 10 cm³) n'a fourni que des résines. Aussi avons-nous essayé d'extraire

l' α,α -dibenzylcyclopentanone à l'état d'oxime. Après avoir reconnu que cette dernière fond à 138°

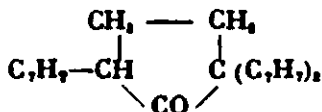
Analyse :

Trouvé N 5,4 th. ($C_{15}H_{11}ON$) 5,0

et avoir établi que le mélange avec l'oxime $F = 140^\circ$, engendrée par les α,α' -dibenzylcyclopentanones fond à 115° , une étude systématique nous a montré que pour avoir un rendement suffisant il faut préparer l'oxime en utilisant 10 mol. de réactifs (chl. d'hydroxylamine et acétate de sodium) pour 1 mol. de cétone en milieu hydro-alcoolique (5 mol. conduisent à un rendement bien inférieur). A partir de 104 g d' α -benzylcyclopentanone traités en quatre essais identiques et donnant 40 g de la portion 220-270 sous 32 mm, il a été isolé 17 g d'oxime pure. Pour une raison qui nous échappe, cette alcoylation se développe très mal; même en prenant 225 cm³ d'éther au lieu d'un litre, on n'améliore pas le rendement en le produit cherché; bien au contraire la portion intéressante est obtenue en quantité nettement plus faible et l'on se trouve en présence d'un bien plus fort résidu de distillation qui révèle des phénomènes de condensation plus étendus de la part de l' α -benzylcyclopentanone.

Isolément de l' α,α -dibenzylcyclopentanone. — Cette oxime, $F = 138^\circ$, se prépare donc bien plus difficilement que celle de son homologue inférieur; son hydrolyse par l'acide sulfurique à 20 0/0 est particulièrement pénible; elle est encore plus lente que celle de l'oxime d' α,α -dibenzylcyclohexanone (6); 50 heures de chauffage au reflux ont été nécessaires pour obtenir un liquide très visqueux passant à 225° sous 16 mm mais contenant encore des quantités appréciables d'azote. Ce liquide, qui ne peut être que l' α,α -dibenzylcyclopentanone pour les raisons développées au début de ce mémoire, nous a encore fait éprouver des difficultés. Si le traitement par 2 mol. d'amidure et 2 mol. de chlorure de benzyle a conduit à l' α,α' -tétrabenzylcyclopentanone $F = 166^\circ$ - 167° décrite plus loin, par contre un essai de condensation avec le benzaldéhyde sous l'influence de l'éthylate de sodium dans les conditions déjà utilisées en série cyclohexanique à propos de l' α,α -dibenzylcyclohexanone (1) (cétone 5 g, aldéhyde 2,5 g dissous dans 50 cm³ d'alcool absolu tiède et additionnés ensuite d'une solution de 0,5 g de sodium dissous dans 30 cm³ d'alcool absolu) n'a conduit qu'à une petite quantité de produits résineux de teinte jaune citron.

II. — α,α' -tribenzylcyclopentanone.



Elle a pu être isolée sans difficultés en benzylant les α,α' -dibenzylcyclopentanones, $F = 39^\circ$ et $F = 58^\circ$.

26 g de cétone ont été dissous dans 300 cm³ d'éther anhydre et chauffés au reflux d'abord pendant 7 heures avec 4 g d'amidure, puis pendant 7 heures avec 15 g de chlorure de benzyle. Après le traitement habituel on obtient 14 g de cristaux blancs qu'une purification dans l'alcool absolu fait fondre à 98° - 99° (Rt 40 0/0).

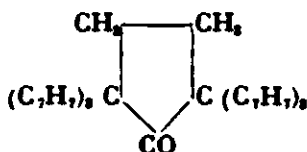
Analyse :

($C_{25}H_{21}O$) Tr. H 7,52 (7,34) C 87,85 (88,13)

Cette cétone n'ayant pas donné d'oxime tant en milieu alcalin (chl. d'hydroxylamine et soude en excès dans l'alcool à 80 0/0 soit en employant 2 mol. de chlorhydrate pour 1 de cétone, soit en utilisant 20 mol. de réactifs pour 1 de cétone) qu'en milieu acide (chlorhydrate d'hydroxylamine et acétate de sodium dans l'alcool à 80 0/0 même avec 10 mol. de réactifs pour 1 de cétone), nous nous sommes assurés de l'individualité de ce corps; les courbes de fusion des mélanges des α,α' -dibenzylcyclopentanones avec l' α,α' -tétrabenzylcyclopentanone n'ont pas révélé l'existence de combinaison définie entre ces substances.

Au cours de cette préparation de tribenzylcyclopentanone, se forme une petite quantité d' α,α' -tétrabenzylcyclopentanone.

III. — α,α' -tétrabenzylcyclopentanone.



L' α,α' -dibenzylcyclopentanone, $F = 39^\circ$ (13 g) dissoute dans l'éther anhydre

de chlorure de benzyle également pendant 6 heures. On obtient ainsi 8 g de tri-benzylcyclopentanone brute; mais si l'on chauffe pendant 12 heures on trouve 8 g de tétrabenzylcyclopentanone, $F = 166^{\circ}\text{--}167^{\circ}$ (Rt 370/0), substance peu soluble dans l'alcool bouillant et très peu soluble dans l'alcool froid.

Analyse :

($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$) Tr. H 7,34 (7,20) C 88,93 (89,18)

De la même manière, la benzylation de l' α,α' -dibenzylcyclopentanone, $F = 58^{\circ}$, de la cyclopentanone, de l' α -benzylcyclopentanone, de l' α,α' -tribenzylcyclopentanone, n'a fait isoler que cette tétrabenzylcyclopentanone, $F = 166^{\circ}\text{--}167^{\circ}$ (9).

(1) R. CORNUBERT, P. ANZIANI, M. ANDRÉ, M. DE DEMO et G. MORELLÉ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, 10, 561.

(2) R. CORNUBERT, M. DE DEMO, R. JOLY et A. STRÉBEL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 132.

(3) R. CORNUBERT, M. ANDRÉ, M. DE DEMO, P. LOUIS et A. STRÉBEL (5), 1938, 5, 534.

(4) A. HALLER et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1926, 39, 1724.

(5) A. HALLER et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1927, 41, 367.

(6) R. CORNUBERT et A. MAUREL, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1931, 49, 1498.

(7) Nous tenons à remercier ici notre préparateur, M. Redouté, pour son attentive collaboration à la préparation de cette substance.

(8) Nous avons utilisé ce grand volume d'éther pour réduire le phénomène de condensation au minimum.

(9) Pour tous détails, consulter la thèse de M. MORELLE, Nancy, 1939.

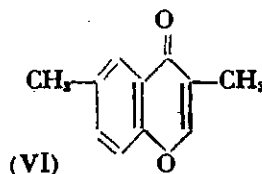
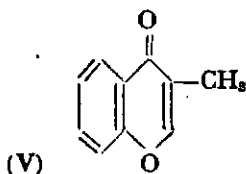
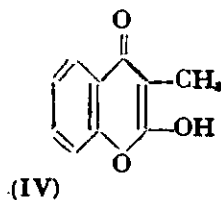
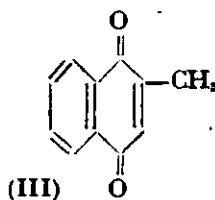
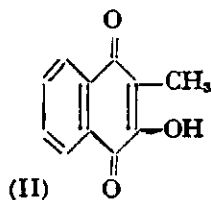
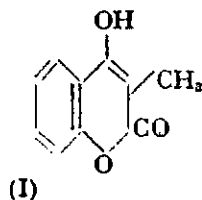
Faculté des sciences de Nancy.
(Laboratoire de Chimie organique.)

N° 44. — Sur une méthode générale de synthèse des chromones substituées en 3; par Ch. MENTZER et P. MEUNIER (1.6.43).

Ayant eu besoin de chromones 3-substituées en vue d'étudier leur activité vitaminique K, les auteurs ont élaboré un procédé de synthèse permettant d'accéder facilement à de tels dérivés par action du formiate d'éthyle sur les *o*-oxy-phényl-alcoyl-cétones.

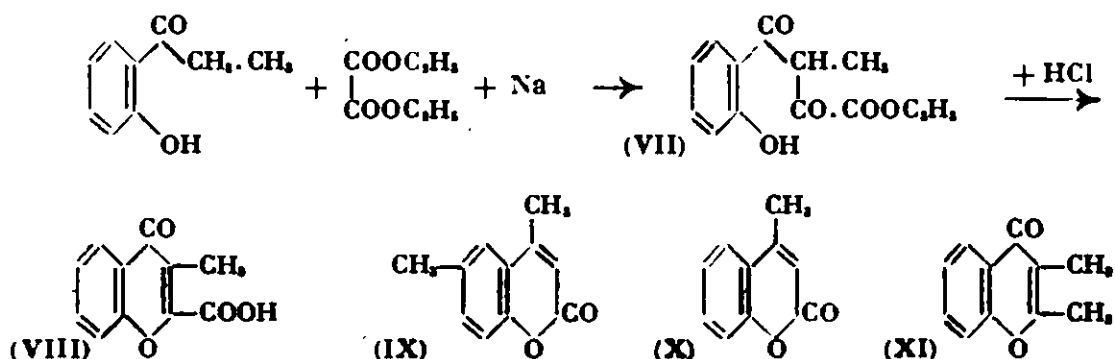
Dans une récente communication (1) nous avons signalé que la méthyl-3-hydroxy-4-coumarine (I) possède une certaine activité vitaminique K. Devant ce fait nous nous sommes demandés s'il n'était pas possible d'exalter cette activité en apportant une modification appropriée à la structure chimique de la molécule. Une telle exaltation a pu être mise en évidence à l'intérieur du groupe des vitamines K dérivées de la naphtoquinone : on sait en effet qu'en remplaçant dans le phtiocol (II) l'oxhydrile en position 3 par un atome d'H on obtient la 2-méthyl-naphtoquinone (III), le plus puissant des corps doués d'activité vitaminique K. Or, nous avons envisagé dans la précédente communication (1) que la méthyl-3-hydroxy-4-coumarine pourrait bien se transformer dans l'organisme en sa forme tautomère (IV) dont les analogies avec le phtiocol (II) sont frappantes. Si cette transformation se fait vraiment et si d'autre part les lois pharmacodynamiques qui régissent l'action physiologique à l'intérieur de la série des naphtoquinones se laissent généraliser à la série des chromones, le remplacement de l'OH de la méthyl-3-hydroxy-2-chromone (IV) par un hydrogène doit aboutir à une substance nouvelle, la méthyl-3-chromone (V) bien plus active que le corps de départ.

La méthyl-3-chromone était jusqu'ici inconnue. Pour la préparer nous avons tout d'abord essayé la méthode classique utilisée déjà par Auwers (2) pour la synthèse de la diméthyl-3.6-chromone (VI) :

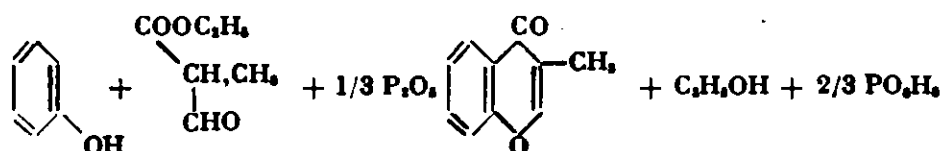


c'est-à-dire l'action de l'oxalate d'éthyle sur l'*o*-oxypropionophénone en présence de sodium. Le dérivé VII ainsi obtenu a été déshydraté par action de l'acide chlorhy-

drique à chaud et a pu être ainsi transformé en acide méthyl-3-chromone-4-carbonique-2 (VIII); ce dernier, décarboxyé à 180°, a finalement donné naissance au corps cherché, malheureusement avec de très faibles rendements. Il faut donc croire que la méthode préconisée par Auwers se prête mieux à la synthèse des chromones substituées sur le noyau aromatique. Elle ressemble en cela à la préparation des coumarines selon Pechmann (7), qui appliquée, par exemple, à la diméthyl-4.6-coumarine (IX) donne d'excellents résultats (8), alors que dans les mêmes conditions elle ne permet d'obtenir que des traces de méthyl-4-coumarine (X) (9):

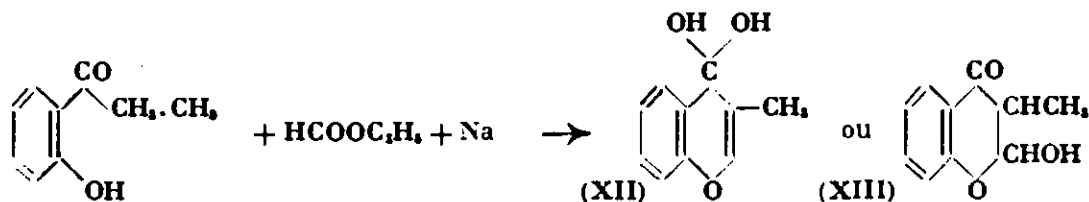


Dans une deuxième série d'essais nous avons fait réagir de l' α -formyl-propionate d'éthyle sur le phénol en présence d'anhydride phosphorique:



Cette méthode qui peut être considérée comme une généralisation du procédé de fabrication de la 2.3-diméthyl-chromone (XI) (3) et qui ne diffère de ce procédé que par le remplacement du méthylacétyl acétate d'éthyle par l' α -formyl-propionate, donne également des rendements minuscules.

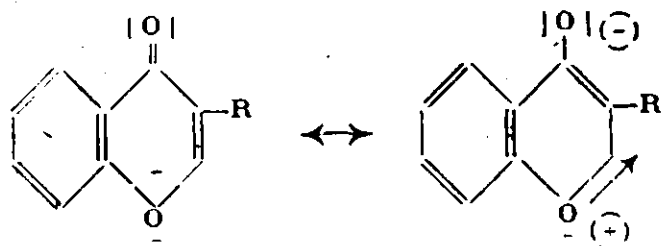
Nous sommes enfin arrivés au but cherché en condensant l'o-oxypropionophénone avec le formiate d'éthyle en grand excès en présence de sodium métallique. Dans cette réaction, il se forme tout d'abord une substance hydratée dont la constitution n'est pas encore bien déterminée, mais qui possède probablement la structure (XII) ou (XIII) et qui, par simple distillation sous vide, se déshydrate en donnant la méthyl-3-chromone cherchée (V):



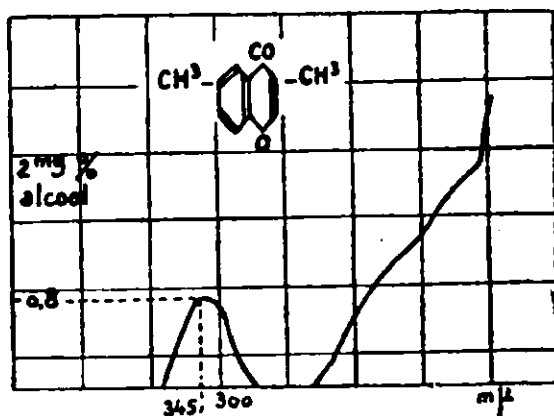
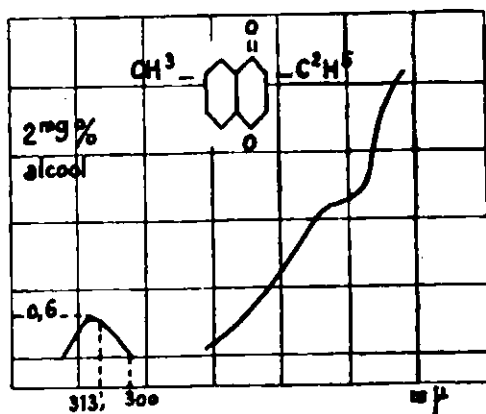
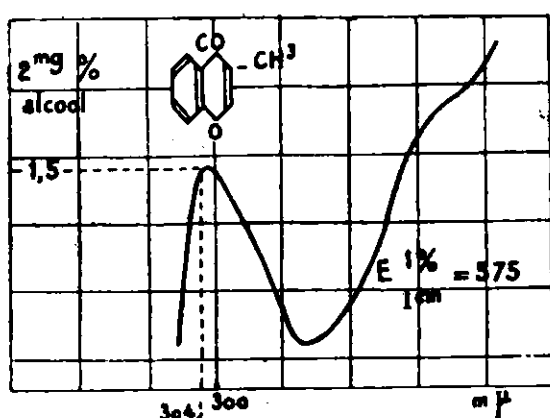
Cette synthèse s'effectue avec un rendement moyen de 80 0/0 et a pu être généralisée facilement à la chromone elle-même, à la diméthyl-3.6-chromone d'Auwers et à l'éthyl-3, méthyl-6-chromone. Notons pour terminer que si le formiate d'éthyle n'avait pas encore été utilisé jusqu'ici pour préparer des chromones, il a cependant permis à des auteurs hindous (4) de mettre au point une méthode de synthèse de l'isoflavone, substance qui prend naissance avec un rendement de 40 0/0 en partant de l'o-oxy-phénylbenzylcétone dans des conditions voisines de celles que nous avons utilisées.

En ce qui concerne l'activité physiologique des substances nouvelles que nous avons préparées, disons simplement que, conformément à nos prévisions, la méthyl-3-chromone est bien plus active au point de vue vitaminique K que la méthyl-3-hydroxy-4-coumarine. La substitution du noyau aromatique atténue cette activité, si bien que les lois qui régissent le pouvoir vitaminique K à l'intérieur des naphtoquinones semblent être généralisables également au groupe des chromones. Les résultats physiologiques détaillés de ces recherches ont fait l'objet de communications dans d'autres périodiques (5) et (6). Signalons enfin que l'absence de réaction d'halochromie avec SO_2H_2 , le comportement spectral, identique à celui de la benzo-

pyrone (10) indiquent pour ces substances l'existence d'une mésomérie du type suivant :



$$\epsilon = 8.200$$



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Méthyl-3-chromone.

1^{re} méthode. — Un mélange d'*o*-oxypropionophénone (14 g) et d'oxalate d'éthyle (3,2 g) est traité par du sodium (3,2 g) en suivant exactement la technique préconisée par Auwers. L'action de l'acide chlorhydrique sur le produit de condensation permet d'obtenir quelques décigrammes seulement d'une substance que nous n'avons pas pu purifier entièrement et qui fond entre 228° et 230°. C'est probablement un mélange d'acide oxalique et d'acide méthyl-3-chromone-carbonique-2. Après un chauffage d'une demi-heure au bain métallique à 180° ce produit a été entièrement décarboxylé; le résidu soumis à plusieurs recristallisations dans le benzène-éther de pétrole a fourni finalement quelques centigrammes de méthyl-3-chromone F. 68°, que nous avons identifiée par son spectre d'absorption ultra-violet.

2^e méthode. — 5 g de phénol et 5 g d' α -formylpropionate d'éthyle sont additionnés de 7 g de P_2O_5 ; le mélange est bien agité puis porté pendant 2 heures au bain-marie bouillant. On laisse refroidir puis on ajoute encore 5 g de phénol et 5 g de P_2O_5 . Après un deuxième chauffage au bain-marie bouillant le produit obtenu est traité par un excès d'eau, neutralisé exactement de façon à transformer l'acide phosphorique formé en PO_4Na_3 , saturé par NaCl et épuisé à l'éther; la solution étherée lavée à la potasse à 5 0/0 pour enlever le phénol en excès est séchée puis distillée; le résidu rectifié sous vide fournit sous 16 mm et entre 150° et 160° une très faible fraction solide d'où il a été possible de retirer après plusieurs recristallisations quelques centigrammes du produit cherché.

Méthode au formiate d'éthyle.

Hydrate de la méthyl-3-chromone : $C_{11}H_{10}O_2$. — Un mélange de 20 g d'o-oxypropionophénone et de 300 g de formiate d'éthyle est refroidi à 0° et additionné lentement tout en agitant, de 16 g de sodium coupé en menus fragments; de l'hydrogène commence bientôt à se dégager et quand la réaction s'est calmée le mélange est abandonné à la température du laboratoire pendant 3 jours. Le ballon dans lequel on opère doit être surmonté d'une soupape à mercure pour le protéger contre l'humidité atmosphérique. Au cours de cette opération il est nécessaire d'agiter fréquemment et longuement à la main. Le produit finalement obtenu, coloré en brun foncé, est versé sur un grand excès de glace, au bout de peu de temps, des cristaux se séparent. Essorés et recristallisés deux fois dans l'alcool, ils commencent à fondre vers 130°. F. inst. 137° (avec légère déshydratation). Rendement, 10 g.

Analyse :

C trouvé 67,72 C calculé 67,41 H trouvé 5,70 H calculé 5,61

Méthyl-3-chromone $C_{11}H_{10}O_2$. — On opère comme dans l'opération précédente avec la seule différence que le produit de la réaction obtenu après 3 jours de condensation est versé sur de la glace additionnée d'éther : la couche aqueuse séparée est lavée à plusieurs fois à l'éther jusqu'à ce que ce dernier n'entraîne plus de produits colorés; les liquides étherés réunis sont ensuite lavés plusieurs fois avec une solution saturée de sulfate d'ammonium, séchés sur SO_3Na , anhydre et évaporés au bain-marie bouillant. Le résidu riche en eau est rectifié sous vide. Rendement 18 g.

E = 15-16 mm = 156°.

F = (après recristallisation dans le benzène + éther de pétrole) = 68°.

Analyse :

C calculé 75 C trouvé 74,91 H calculé 5 H trouvé 4,87

Spectre ultraviolet : maximum à 303 mμ, inflexion à 245 mμ, ε = 8200 (ce spectre est identique à celui de la chromone, obtenu par Gibbs, Johnson et Hughes) (10).

La même technique nous a permis d'obtenir les dérivés suivants :

Chromone (déjà connue) en partant d'o-oxy-acétophénone et de formiate d'éthyle.

Diméthyl-3,6-chromone (déjà connue).

Même technique par condensation de l'o-oxy-4-méthyl-propionophénone avec le formiate d'éthyle. $E_{11} = 227^{\circ}\text{-}230^{\circ}$.

F = 62°. Maximum d'absorption dans l'U. V. : 305 mμ.

Ethyl-3-méthyl-6-chromone : $C_{13}H_{12}O_2$. — S'obtient de même par action du formiate d'éthyle sur l'o-oxy-4-méthyl-*n*-butyrophénone.

Liquide légèrement coloré en jaune.

$E_{11} = 185^{\circ}\text{-}190^{\circ}$.

Maximum d'absorption dans l'U. V. : 313 mμ, inflexion à 245 mμ.

Analyse :

C calculé 76,59 C trouvé 76,43 H calculé 6,38 H trouvé 6,22

Laboratoires de Chimie Biologique de la Faculté des Sciences de Paris (professeur M. M. Javillier) et de Recherches des Établissements Roussel.

(1) MEUNIER et MENTZER, *C. R., Ac. sci.*, 1942, **215**, 259-261. — (2) AUWERS, *Ann.*, 1920, **421**, 52. — (3) PETSCHER et SIMONIS, *Berichte*, 1913, **46**, 2015. — (4) Prem. JOSH, et KRISHNASAMI, *Venkataramann Soc.*, 1934, p. 513. — (5) MEUNIER et MENTZER, *Bull. Soc. Ch. Biol.*, 1943 (sous presse). — (6) MENTZER et MEUNIER, *C. R., Soc. Biol.*, 1943. — (7) PECHMANN et DUISBERG, *Berichte*, 1883, **16**, 2119. — (8) PECHMANN et DUISBERG, *id.*, p. 2127. — (9) PECHMANN et KRAFFT, *Berichte*, 1901, **34**, 421. — (10) GIBBS, JOHNSON et HUGHES, *J. amer. chem. Soc.*, 1930, **52**, 4895.

N° 45. — Recherches sur l'action du champ centrifuge sur les solutions vraies; par Albert TIAN (4.11.43).

L'auteur a cherché à mettre en évidence dans le cas des solutions vraies, l'accroissement de concentration déterminé par un champ centrifuge avec la distance à l'axe de rotation. Il a supprimé la principale difficulté que présente l'expérience en immobilisant le liquide par des toiles, ce qui permet en outre d'évaluer facilement les concentrations de couches cylindriques, coaxiales, de rayons différents. Des corrections sont nécessaires pour tenir compte de l'adsorption provoquée par les toiles. En opérant sur des sels et un non-électrolyte, on a pu démontrer, avec des moyens relativement simples, l'effet attendu.

L'étude expérimentale de la centrifugation des solutions vraies, dans lesquelles le corps dissous est à l'état de molécules dispersées, est difficile. Aussi, après les nombreux travaux théoriques faits sur cette question (1), aucune expérience destinée à mettre en évidence une différence de concentration due à la giration n'avait été tentée avant les essais de Lobry de Bruyn et de Van Calcar (2). Les résultats de ces auteurs ont été irréguliers et même incohérents; d'ailleurs les écarts

de concentration manifestés dans certaines de leurs expériences étaient bien supérieurs à ceux qui pouvaient être attendus et devaient certainement être imputables à d'autres causes que la centrifugation. Leurs recherches ne peuvent donc pas être considérées comme une confirmation du phénomène prévu.

A la suite des travaux de ces auteurs un laps de temps assez long s'est écoulé avant que la question ne soit reprise. C'est en 1922 que j'ai donné le principe d'une méthode permettant d'éviter les principales difficultés, et que j'ai procédé à de premiers essais (3). Pour des raisons d'ordre mécanique, j'ai dû les interrompre pour les reprendre en 1926 grâce à l'aide matérielle de la Caisse des Recherches Scientifiques, sans pouvoir publier à cette époque un ensemble satisfaisant de mes résultats. Ce n'est qu'à partir de 1936 qu'avec de nouveaux moyens, j'ai réussi à vaincre convenablement les difficultés qui m'arrêtaient et que j'ai pu obtenir des résultats réguliers et vraiment démonstratifs. L'exposé de ces recherches a été fait le 2 juin 1937 à la Société Chimique, section de Marseille (4), mais j'ai renvoyé sa publication espérant la compléter après utilisation de la centrifugeuse à toupie du type Huguenard. Les circonstances ne m'ont pas permis de faire ces nouvelles recherches et je me borne aujourd'hui à décrire les expériences simplement qualitatives, mais très probantes, réalisées jusqu'ici.

Depuis ma première publication d'autres expérimentateurs se sont attaqués au même problème. Aucun n'a essayé de mettre directement en évidence les variations de concentration provoquées par la giration des solutions. Tous les auteurs se sont attachés à étudier une propriété physique, en relation avec la concentration, pour montrer et évaluer l'hétérogénéité du liquide centrifugé : indice de réfraction (5) ou absorption lumineuse (6). On a même émis l'opinion que l'étude de la répartition du corps dissous dans un champ centrifuge ne peut être exécutable que par voie détournée (7).

Difficultés inhérentes aux expériences.

Extrême petitesse de l'effet à étudier. — Dans le champ terrestre l'inégalité des concentrations au sein d'une solution en équilibre est pratiquement nulle : une différence de concentration de 1 0/0 n'est à espérer que si la différence de niveau est de 80 mètres, le poids moléculaire du corps dissous (tenu compte de la poussée du liquide) étant de 28,9. On voit qu'à moins d'opérer sur une suspension de particules de masses relativement énormes, vis-à-vis de celles des molécules (cas des émulsions étudiées par J. Perrin), il n'y a aucun espoir de mettre pratiquement en évidence un gradient de concentration dans une solution abandonnée dans le seul champ terrestre.

Pour opérer sur les éléments dispersés dans les pseudo-solutions ou *à fortiori* dans les solutions vraies, il faut absolument remplacer le champ de la pesanteur par un champ centrifuge : l'intensité d'un tel champ peut atteindre aisément des dizaines de mille fois la première.

Lent établissement de l'équilibre. — A cause de la petite vitesse de diffusion dans les liquides, l'équilibre final dans une solution ne s'établit que très lentement : par exemple dans une couche de solution de l'ordre du décimètre il faut compter en jours le temps nécessaire pour arriver pratiquement à l'état d'équilibre.

Il en résulte une difficulté nouvelle pour ce genre d'étude. En effet, étant donnée la petitesse de l'effet à mesurer, on serait tenté d'augmenter l'épaisseur du liquide dans le sens radial. Or, il est pratiquement impossible de prolonger par trop une expérience dans laquelle les moyens mis en œuvre ont été portés à la dernière limite compatible avec la résistance et le bon fonctionnement des organes mécaniques. Il serait vain d'utiliser une grande épaisseur de liquide si la centrifugation doit être interrompue bien avant que l'équilibre ne soit atteint. Dans le dispositif expérimental qui va être décrit, la couche totale de liquide soumise au champ centrifuge est seulement de 2,1 mm.

Mouvements internes dans le liquide centrifugé. — Ces mouvements peuvent être dus à des causes mécaniques ou thermiques :

a) Un remous dans le liquide est inévitable au démarrage, ce qui n'a aucune importance et, à l'arrêt, ce qui tend à homogénéiser la solution, c'est-à-dire à détruire tout l'effet de la centrifugation. On évite cette difficulté si on peut examiner le liquide avant d'arrêter la rotation : c'est l'avantage des méthodes optiques. Mais il faut, dans ce cas, maintenir constante la vitesse au cours de l'expérience. Il y a là un gros écueil inhérent à toutes les méthodes dans lesquels le liquide reste mobile ;

b) Une différence de température au sein de la solution cause une double perturbation. La première est due au gradient de concentration que crée un déséquilibre thermique prolongé (effet Soret) ; les différences de concentrations se superposent à celles créées par le champ centrifuge. Cet effet est heureusement petit : aux environs de 20°, quel que soit le poids moléculaire du corps dissous, il est de 0,3 0/0 par degré centigrade.

La deuxième cause d'erreurs est beaucoup plus importante. Toute différence de température crée une différence de densité, de la même manière qu'une

Comme on ne peut effectuer aucune correction, il faut absolument éviter ce genre de perturbation.

Svedberg et ses collaborateurs ont péniblement combattu cette difficulté en luttant contre toutes les causes d'échauffement. Dans leur énorme machine les paliers et l'intérieur de l'arbre de rotation sont énergiquement réfrigérés par une circulation d'huile; il en est de même de la carcasse de la machine. Le rotor placé dans une enceinte étanche est entouré d'hydrogène, constamment renouvelé, sous la pression de 15 mm, valeur optimum pour assurer le refroidissement par conductibilité, sans trop augmenter l'échauffement par frottement des couches gazeuses. Mais tous ces moyens ne constituent que des palliatifs et ne permettent pas d'éliminer complètement la perturbation qu'il est essentiel d'éviter.

Principe de la méthode.

Pour éliminer les mouvements internes dans le liquide centrifugé, j'avais d'abord proposé l'emploi d'un milieu gélatinisé dans lequel, comme on le sait, la diffusion des molécules est possible. A l'usage, l'immobilisation du liquide a été réalisée plus facilement par du papier buvard et surtout par de la toile, ce qui permet de « feuilleter » aisément la solution, propriété précieuse pour étudier en fin d'expérience, la composition des tranches liquides à diverses distances de l'axe de rotation.

Pour évaluer la concentration des solutions immobilisées par les toiles (au nombre de trois), deux méthodes ont été employées :

1° Par expression énergique on extrayait un peu de liquide de chaque toile, lequel, pesé avant et après évaporation, fournissait la concentration, ou, plus exactement, le titre. Cette méthode a été peu employée; elle donnait des résultats assez irréguliers à cause de la faible quantité de liquide extrait (souvent moins de 1 g), ce qui limitait beaucoup la précision;

2° On pouvait, au contraire, peser les toiles elles-mêmes, d'abord avec leurs solutions, ensuite avec les résidus solides abandonnés par évaporation, à condition de connaître les poids des toiles sèches. Le quotient de la masse de substance dissoute par la masse de solution devait donner encore le titre. Mais on obtenait en réalité ici un résultat plus complexe. On mesure en effet par ce procédé la composition d'un système constitué à la fois par le liquide retenu simplement par la toile pour des raisons mécaniques (ce que l'on peut appeler le liquide « libre ») et les éléments de la solution, corps dissous et solvant, fixés par adsorption, et dont l'ensemble constitue le liquide « adsorbé ». Si la composition des deux liquides, libre et adsorbé, était la même, aucune perturbation ne serait à envisager. Mais dans certains cas, le corps dissous est plus retenu que le solvant par les fibres textiles : le liquide adsorbé est alors plus concentré que le liquide primitif et, *a fortiori*, que le liquide libre; dans d'autres cas l'adsorption provoque l'effet inverse. Or pour étudier l'effet du champ centrifuge, seule importe la composition du liquide libre, simplement immobilisé par les toiles. Il est donc nécessaire de pouvoir corriger les résultats bruts pour éliminer l'effet d'adsorption.

Les poids mis en jeu dans le deuxième procédé (pesée des toiles) sont à peu près décuplés de ceux atteints dans le premier (pesée des solutions) aussi la précision des mesures est-elle bien plus grande; c'est ce qui fait l'intérêt de ce mode opératoire malgré les corrections qu'il nécessite.

Causes d'erreur et corrections.

1° *Imperfection de la dessiccation des toiles.* — Le séchage d'une toile, substance qui retient énergiquement l'humidité est-il vraiment possible? Certainement ce problème serait insoluble s'il s'agissait d'atteindre une déshydratation absolue. Mais il suffit de pousser l'opération assez loin pour que le peu d'eau restée dans les toiles ne modifie pas appréciablement le titre des solutions et surtout pour que les titres des diverses solutions, mesurés comparativement, ne soient pas sensiblement altérés. Il est donc nécessaire de dessécher les toiles suffisamment longtemps dans le même vide, en présence du même desséchant, à la même température, pour que les pertes de poids successives, entre deux pesées espacées de 1 à 2 jours, deviennent égales aux erreurs de pesée. Un tel séchage exige environ une semaine;

2° *Lavage incomplet des toiles.* — Ce défaut de préparation des toiles, après une expérience, en vue de l'essai suivant, est facile à éviter si l'on opère avec soin. Au surplus le jeu des trois toiles étant soumis aux mêmes lavages, les erreurs qui en résultent ont relativement peu d'effet sur les résultats;

3° *Désagrégation des toiles.* — On peut considérer comme négligeable cette cause d'erreur car si l'on suit les poids des toiles d'un même jeu après une série d'opérations on trouve des pertes très faibles et surtout assez voisines. Voici, par exemple, après 7 opérations, les pertes (exprimées en mg) de 3 groupes de toiles. — a) Jeu

série de centrifugations, et les différences entre les pertes constatées dans un même jeu, encore plus faibles;

4° *Allération des solutions par évaporation.* — Ce fait, plus grave, est inévitable. Les toiles pesées sèches, chacune dans un tube bouché, imprégnées dans leurs tubes respectifs avec la même quantité de la même solution, durant le même temps, doivent être retirées de leurs tubes et disposées dans le bol; après centrifugation elles sont replacées dans leurs enveloppes de protection. Pendant ces deux opérations les toiles sont exposées à l'air libre et, par suite, soumises à l'évaporation. Dans une expérience on a pu constater que la perte était de 30 mg par minute de contact à l'air. Il est donc possible de perdre ainsi 1 dg pour une durée totale d'évaporation atteignant quelques minutes. Pour 6 g de liquide cela occasionnerait une erreur de 1,5 0/0. Naturellement cette erreur se produit dans le même sens, pour les trois toiles, mais on ne peut nullement espérer qu'elle soit la même. Pour se rendre compte de la répercussion réelle de ce genre de perturbation, j'ai réalisé un certain nombre d'expériences à blanc, sans centrifugation, en exécutant exactement les mêmes manipulations des toiles.

Le liquide d'imprégnation contenait du sel marin en solution de titre 0,2409. Les plus grands écarts entre les titres des trois toiles n'ont dépassé, en aucun cas, 0,0021, d'où une erreur relative de 0,9 0/0. Dans la plupart des cas l'erreur n'était que de 0,6 0/0. Elle est importante; c'est ce qui limite surtout la précision des expériences. Toutefois comme elles sont purement accidentelles, on peut espérer y parer en multipliant les expériences et en prenant les moyennes;

5° *Perturbations dues à l'adsorption.* — Comme on l'a vu l'adsorption détermine une déviation des résultats qui peut être dans un sens ou dans l'autre suivant que le liquide adsorbé est plus ou moins concentré que le liquide libre. Pour avoir le titre de ce dernier à partir du titre global (calculé à partir de tous les éléments de la solution retenus par la toile), titre évalué par la méthode qui a été indiquée, il faut appliquer une correction. Celle-ci s'établit au moyen d'expériences à blanc, exécutées exactement comme les expériences normales, mais dans lesquelles la durée de rotation à la vitesse maximum, est réduite à quelques instants pour que l'effet perturbateur seul se manifeste à l'exclusion de celui à étudier. On détermine ainsi les différences de titres entre les toiles occasionnées par l'adsorption, et qui se manifestent parce que les toiles sont, en général, inégalement chargées de liquide libre. On établit par ce moyen la correction à appliquer en fonction du poids de solution portée par 1 g de toile sèche.

Il est possible d'ailleurs de déterminer la loi qui doit donner le titre θ de la solution globale en fonction du poids x de solution fixée par 1 g de toile. En imprégnant chaque toile de poids P avec P' grammes d'une solution de titre α , si l'on appelle π le poids de liquide adsorbé par gramme de toile et l son titre, β le titre au liquide libre de poids $x - \pi$ retenu par gramme de toile, on a, en exprimant de deux manières différentes le poids de soluté présent dans 1 gramme de tissu :

$$x\theta = \pi l + (x - \pi)\beta$$

En outre, écrivons que le poids de soluté employé par gramme de toile se retrouve dans le liquide adsorbé, dans le liquide libre et dans l'excès de liquide imprégnant (ces deux derniers, lorsque l'équilibre est atteint après un temps suffisant de contact, ont le même titre β) :

$$\frac{P'}{P} \alpha = \pi l + \left(\frac{P'}{P} - \pi \right) \beta$$

De ces deux égalités on tire :

$$\theta = \beta - \frac{P'}{P} \cdot \frac{\beta - \alpha}{x}$$

La vérification de cette formule a été faite avec une solution de saccharose de titre $\alpha = 20,10$ 0/0. On avait alors $\beta = 21,20$ 0/0; $P = 8,9$; $P' = 13,5$.

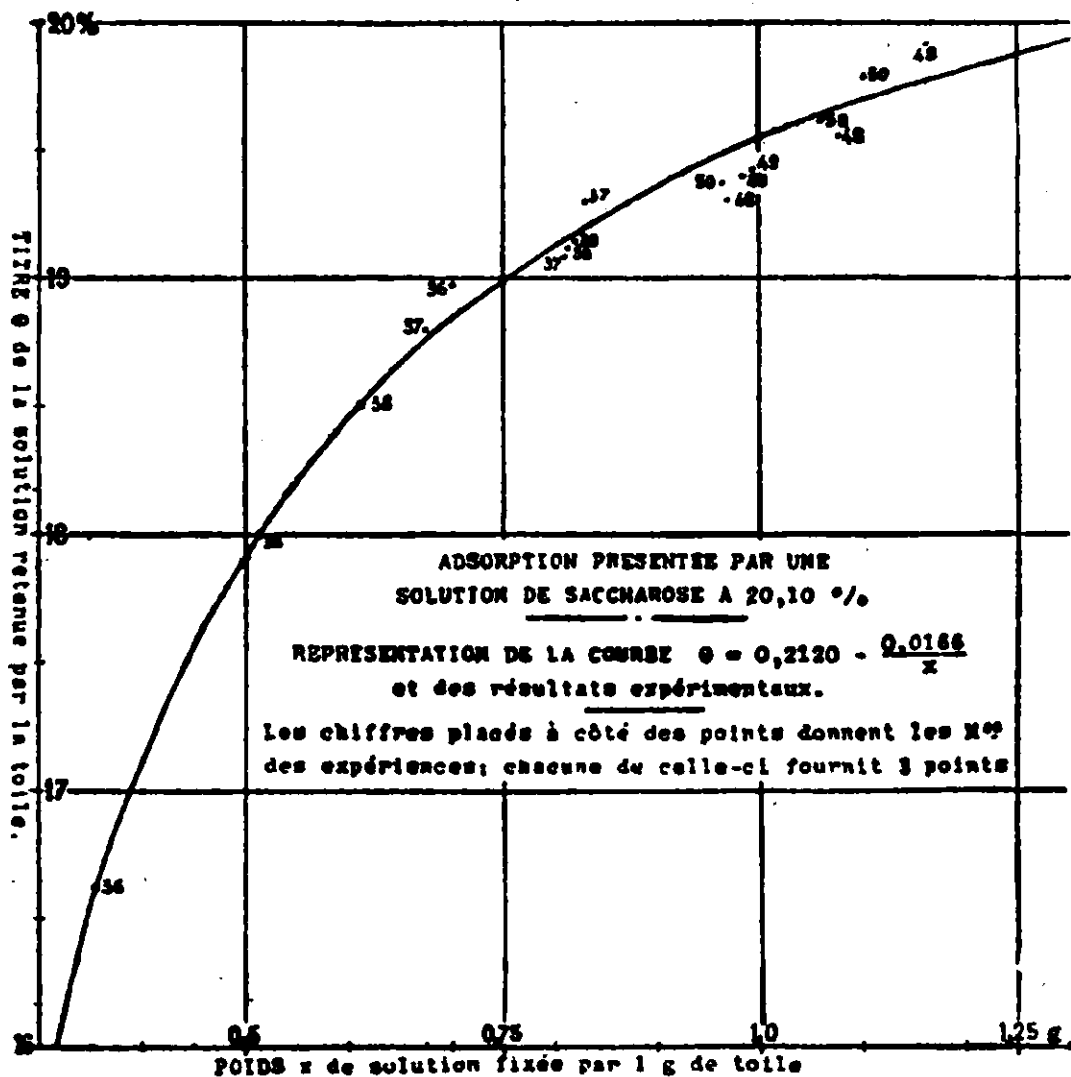
D'où :

$$\theta = 0,2120 - \frac{0,1066}{x}$$

Cette formule, dans laquelle x ne peut avoir une valeur inférieure à π , a été vérifiée en effectuant des mesures de titres après centrifugation de très courte durée (moins d'une minute à pleine vitesse). On verra sur la courbe ci-jointe, qu'aux erreurs d'expériences près, l'accord est satisfaisant.

On doit donc évaluer l'effet du champ centrifuge par la différence entre le titre apparent mesuré en fin d'expérience, comme il a été indiqué, et, non le titre pri-

mitif, mais le titre θ lequel est fonction du poids de solution contenue par gramme de toile.



Détails complémentaires sur les expériences.

La machine employée était un appareil courant, à l'usage des laboratoires (supercentrifugeuse Sharples, à entraînement par turbine à air comprimé). Le bol, placé verticalement, d'un diamètre intérieur de 4,4 cm, avait une hauteur utile de 20 cm. On maintenait la vitesse comprise entre 45 et 47.000 tours par minute, ce qui correspondait sensiblement à un champ centrifuge qui, pour les points du liquide les plus éloignés de l'axe, était d'environ 50.000 fois la pesanteur. Le bol était doublé intérieurement par une feuille de platine constituant un cylindre clos en haut mais entièrement ouvert à la partie inférieure: pour éviter que le liquide chassé au cours de la centrifugation ne s'échappe à travers le bouchon d'acier qui porte le tourillon inférieur, on disposait au bas du cylindre de platine un anneau de caoutchouc qui, dilaté au cours de la rotation, retenait la couche liquide au sein de laquelle baignaient les toiles.

Pour faciliter la rapide mise en place des toiles dans le bol, celles-ci étaient d'abord enroulées sur un gros tube de verre servant de mandrin, de diamètre tel que, muni de ses toiles, il entrât juste dans le bol; on le retirait alors en laissant les toiles convenablement disposées en vue de la centrifugation. Lorsque celle-ci était terminée, chaque toile, grâce à une longue pince spéciale, était enroulée sur elle-même, à l'intérieur du bol, afin d'éviter l'évaporation, puis rapidement introduite dans son tube pèse-toile.

L'échauffement du bol en cours de rotation était sensible avec la machine primitive. J'ai amélioré considérablement son fonctionnement en ménageant dans la culasse, autour du rotor, d'assez larges ouvertures: un courant d'air a pu ainsi s'établir et ramener l'élévation de température à quelques degrés au-dessus de la température ambiante.

Les toiles étaient constituées par des rectangles de 11,5 × 15 cm coupés dans un tissu épais (0,7 mm en charge) et résistant (toile à voile). Le premier lavage était fait avec une solution bouillante de soude; on traitait ensuite les toiles

par une solution bouillante d'acide chlorhydrique et enfin par l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le nitrate d'argent ne donne plus de louche. Après les expériences on procédait aux mêmes lavages à l'exception toutefois du traitement à la soude. Toutes ces opérations étaient faites simultanément et de la même manière sur les toiles d'un même jeu.

Voici, sur un exemple pris au hasard, le détail d'une expérience :

Centrifugation n° 67.

1° Préparation des toiles. Lavage le 19 avril 1937. Séchage du 19/4 au 26/4 dans un vide sec de 1 mm. Poids successifs avec les tubes pese-toile (la lettre E désigne la toile externe, le plus loin de l'axe de rotation, I la toile interne et M la toile moyenne) :

	20/4	21/4	22/4	26/4	Variations (en mg)	
					du 22 au 26	du 6 au 26/4
E	49,862	49,7803	49,7749	49,7728	2,1	5,7
M	49,980	49,9154	49,9104	49,9079	2,5	4,3
I	50,338	50,2559	50,2503	50,2484	1,9	6,4

Les variations mentionnées dans les deux dernières colonnes indiquent les pertes, de poids des toiles, d'une part entre les deux dernières pesées et d'autre part, celles enregistrées entre la précédente opération (du 6/4) et le séchage actuel;

2° Imprégnation. Séjour de 24 heures, chaque toile dans son tube, avec 12,5 g de solution à 8,41 0/0 de Cy_2Hg ;

3° Centrifugation. 30 minutes à 46.000 ± 500 t/m;

4° Pesée des solutions :

E	9,8410 g	soit, par g de toile,	1,133 g
M	9,2598 g	—	1,050 g
I	8,5539 g	—	0,934 g

Étant données ces différences dans les poids de solution par gramme de tissu, les corrections à appliquer sont : $E - M = + 0,032$ 0/0 et $E - I = + 0,087$ 0/0;

5° Dessiccation et pesée des résidus. Poids successifs des résidus :

	28/4	29/4	1/5	3/5	6/5	Écart des titres en 0/0	
						Bruts	Corrigés
E	0,9633	0,8669	0,8564	0,8560	0,8554	E-M ...	0,084
M	0,9059	0,8084	0,7979	0,7972	0,7970		
I	0,8429	0,7406	0,7304	0,7301	0,7296	E-I	0,162
							0,249

Résultats.

Les expériences ont été faites avec des solutions de sels et une substance non-électrolyte, le saccharose. Il y a intérêt à prendre des corps de grands poids moléculaire et lourds, afin de diminuer la poussée hydrostatique. Lorsque le soluté est moins adsorbé que le solvant (cas de saccharose) le titre global de la solution retenue par toile est inférieur à celui du liquide libre; comme la toile externe retient en général plus de solution que la toile M et surtout I, l'effet d'adsorption s'ajoute à celui du champ centrifuge. Pour démontrer celui-ci il faut donc corriger les résultats. Au contraire, pour les sels étudiés ci-après, l'adsorption se manifeste plus pour le soluté que pour le solvant; l'effet, inverse, contrarie celui du champ centrifuge. Néanmoins, comme on va le voir pour HgI_2Ba , l'action du champ est déjà manifeste après une certaine durée de rotation :

1° Solution de HgI_2Ba à 43 0/0. — Poids moléculaire 846; poids moléculaire apparent dans la solution, 578. Mais ce sel, outre sa dissociation électrolytique en deux ions, est susceptible de se dédoubler en HgI_2 et $2IK$, ce qui fournit de nouveaux ions: en fait le poids moléculaire moyen des éléments dispersés dans le solvant est donc bien plus faible. Dans le tableau ci-dessous les nombres expriment les différences en 0/0 des titres des solutions globales (à la fois libres et adsorbées) retenues par les toiles externe (E), moyenne (M) et interne (I). Les durées sont données en heures.

Différences des titres en 0/0		2,5 H			5 H				10 H	
E-M.....	{	0,33	0,30	0,18	0,46	0,39	0,35	0,30	0,63	0,72
		moy. 0,27			moy. 0,37				moy. 0,67	
E-I	{	0,13	0,19	0,17	0,85	0,51	0,57	0,76	1,33	1,59
		moy. 0,160			moy. 0,67				moy. 1,46	

Malgré l'effet antagoniste dû à l'adsorption on constate déjà après 2,5 H de centrifugation un accroissement du titre des solutions lorsqu'on s'éloigne de l'axe de rotation. Dans les expériences d'assez longue durée l'écart E-I est sensiblement double de la différence E-M;

2° *Solution de (C.V), Hg à 8 0/0.* — Poids moléculaire 273; poids moléculaire apparent, 205. Ce sel est, comme on sait, peu ionisé. Les chiffres placés entre parenthèses représentent les résultats bruts; les autres, les différences de titres après corrections.

Différences des titres en 0/0		0,5 H		2,5 H	5 H			
E-M.....	{	(0,118)	(0,084)	(0,142)	(0,160)	(0,140)	(0,098)	(0,13)
		0,119	0,116	0,128	0,141	0,118	0,125	0,132
		moy. 0,117			moy. 0,128			
E-I.....	{	(0,245)	(0,162)	(0,318)	(0,331)	(0,293)	(0,308)	(0,310)
		0,241	0,249	0,359	0,364	0,331	0,387	0,317
		moy. 0,245			moy. 0,350			

Malgré la plus grande dilution l'effet du champ centrifuge est très marqué, même au bout d'une demi-heure;

3° *Solution de saccharose à 20 0/0.* — Poids moléculaire 341; poids moléculaire apparent, 80.

Différences des titres en 0/0		10 H			22 H
E-M.....	{	(0,18)	(0,18)	(0,12)	(0,23)
		0,16	0,13	0,15	0,12
		moy. 0,14			
E-I.....	{	(0,77)	(0,58)	(0,37)	(0,73)
		0,49	0,38	0,40	0,37
		moy. 0,42			

L'effet de la centrifugation reste évident même avec les chiffres corrigés. Il semble qu'après 10 H l'équilibre soit déjà atteint;

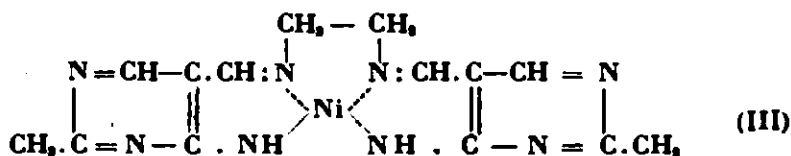
4° *Solution de (C.N), Hg à 8 0/0.* — Résultats obtenus en évaluant les titres des solutions par pesée directe après expression des toiles. Les nombres suivants sont relatifs à 3 expériences d'une durée de 2,5 H.

	E-M	E-I
	0 0	0/0
	0,080	—
	0,106	0,308
	0,150	0,381
Moyennes.	0,112	0,344

Ainsi qu'on l'a fait remarquer, la précision est alors faible et les résultats irréguliers. Néanmoins l'effet de la centrifugation est manifeste;

5° *Solution d'iodure de potassium environ 0,2 normale.* — L'iodure de potassium présente en solution étendue une particularité intéressante: l'adsorption des toiles n'est pas sélective vis-à-vis des éléments de la solution. On s'en aperçoit à ce que le liquide d'imprégnation en excès (non retenu par le tissu et en équilibre avec lui) a sensiblement la même composition que celui qui a servi à l'humecter. Par exemple, une solution de titre 3,292 0/0 a fourni, dans 3 expériences, des excès de liquide (S) dont les titres étaient 3,285, 3,276 et 3,280 0/0. Mettant à profit cette particularité

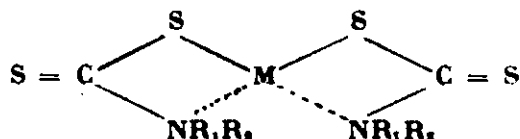
Comme il arrive si souvent en chimie organique, cette constatation n'a aucun caractère de généralité et doit se limiter aux exemples qui l'ont fait éclore. Nous avons effectivement fait allusion à la formation de complexes de nickel à partir de la combinaison d'éthylène-diamine et de la susdite aldéhyde-pyrimidine; dans ce cas, on est bien forcé de changer d'avis et d'admettre que c'est l'aminogène qui est substitué, puisque le groupement iminé n'est plus porteur d'hydrogène. Le complexe a forcément la structure (III):



Le présent travail a précisément pour but de décrire les dérivés issus de l'éthylène-diamine, des propylène-diamine actives et de l'o-phénylène-diamine. Il montrera que l'aldéhyde-amine-pyrimidine que j'ai décrite ne le cède en rien, pour la facilité de formation de complexes, aux aldéhydes-amines qui ont fait l'objet de travaux récents de Pfeiffer et de ses collaborateurs (3).

Ce qui est le plus notable, c'est la stabilité des nouvelles combinaisons; il est raisonnable de la rattacher au fait que le nickel constitue l'atome central de trois anneaux stables, puisqu'un anneau à 6 chaînons avec 2 doubles liaisons n'a pas de tension et qu'avec 5 chaînons à liaisons simples il n'en a presque pas, et ce sont ces anneaux qu'on rencontre dans le complexe; ceci étant dit pour le cas de chaînes uniquement carbonées, mais restant plus ou moins valable pour les hétérocycles envisagés.

Toutefois, il ne faut pas oublier que des anneaux à 4 chaînons passant pour tendus, comme ceux des thiosulfocarbamates,



sont aussi d'une grande stabilité (4). Quoi qu'il en soit, le résultat est un ensemble de noyaux ramassés. Il en découle une propriété intéressante. Lorsqu'on incinère les complexes en question qui sont de couleur orangée, on voit nettement se dégager des fumées orangées qu'on peut recueillir à l'état cristallin sur un verre de montre; indice d'une volatilisation semblable à celle que j'ai signalée pour les dialcoylthiosulfocarbamates (4) (par exemple, diisobutylthiosulfocarbamates de Cu, Ni, Co).

On réalise très aisément la sublimation du complexe éthylène-diiminé ou propylène-diiminé en plaçant 5 à 10 cg de complexe anhydre au fond d'un tube scellé où l'on a fait le vide à la trompe à mercure et chauffant le fond dans un bain de sable; avant 250°, un sublimé cristallisé forme une belle couronne orangée dans les parties froides. Si l'on est parti d'un complexe à base de propylène-diamine active, on le retrouve avec son pouvoir rotatoire. Il est remarquable de voir ces molécules de poids moléculaire assez élevé servir avec une telle aisance à la volatilisation du nickel.

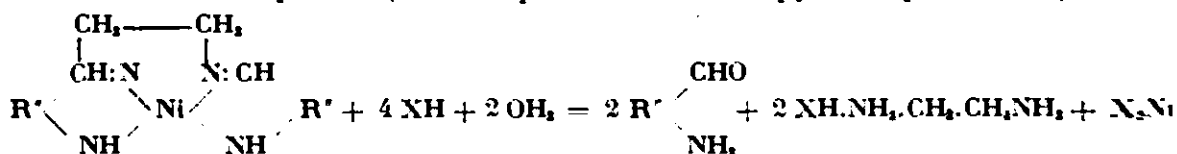
Les nouveaux complexes ressemblent beaucoup à celui qui dérive de l'ammoniaque: même belle couleur orangée, à l'état solide ou dissous, cristallisation en longues et brillantes aiguilles feutrées, à peine solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'acétone, l'alcool absolu, le chloroforme, plus solubles dans l'alcool un peu aqueux, etc... Comme lui ils sont largement hydratés. Mais au point de vue chimique il y a des différences.

Ce qui les distingue nettement du complexe simplement ammoniacal, c'est leur résistance aux acides et à d'autres réactifs, ainsi que leur faculté de donner des sels.

Je rappelle que la technique de l'obtention de la méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine repose sur la fragilité du complexe de nickel de l'imine ammoniacale: il se dissout certes, dans l'acide acétique dilué en rouge orangé, mais bientôt, même à froid, la teinte vire au vert, par suite de la formation d'acétate de nickel; comme fort heureusement, l'aldéhyde-amine ne forme pas d'acétate, elle se précipite si la concentration le permet; à chaud la décomposition est presque instantanée. Les acides minéraux donnent, sitôt la dissolution effectuée, la coloration verte des sels de nickel.

Il n'y a plus rien de tel avec les complexes à diamine formant cycle. L'acide acétique même à chaud, ne les décompose pas. Les acides minéraux, en quantité modérée, ne les décomposent pas non plus; même à chaud, les solutions restent orangées; toutefois, un excès d'acide fort fait passer la teinte au vert; à ce moment on a un mélange de sels de nickel, de diamine et d'aldéhyde-amine, celle-ci fonctionnant comme base. L'addition d'alcali à ce mélange fait reconstituer le complexe

de sorte que la récupération de l'aldéhyde-amine ne pourrait être atteinte sans difficulté; on y arrive vaguement en traitant le mélange par un excès de sulfure d'ammonium, coagulant le sulfure de nickel par l'acide acétique et filtrant; en concentrant, puis neutralisant, on reforme de la diimine. Celle-ci décomposée exactement par deux équivalents d'acide se transforme en sel de diamine et aldéhyde-amine libre. La résistance aux acides ne tient pas à la diimine, mais au complexe de nickel; si on emploie, par exemple, 4 équivalents d'acide dans l'intention de le détruire selon l'équation (où R' représente le résidu pyrimidique $C_4H_4N_2$):

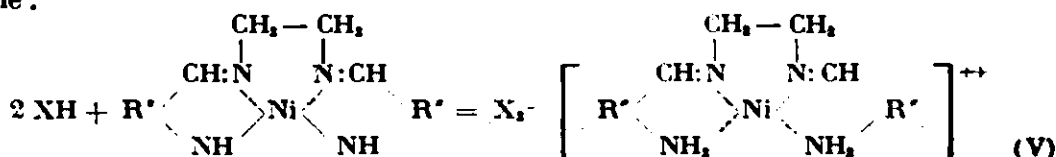


on obtient tout simplement un sel du complexe; ce n'est qu'au delà de 6 équivalents que le nickel est séparé quand on prend les dérivés de l'éthylène et de la propylène-diamine.

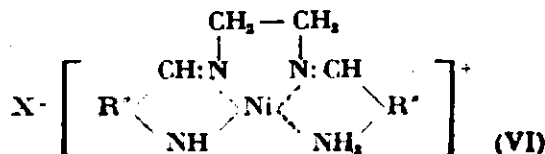
Il y a donc une différence avec les complexes de l'*o*-amino-benzaldéhyde (dont ceux de Ni) que Pfeiffer dit décomposables par les acides étendus et, par contre, un rapprochement avec ceux de l'aldéhyde- α du pyrrol qui sont stables (3).

De même, alors que le cyanure de sodium, le sulfure de sodium, la diméthylglyoxime attaquent rapidement à chaud le complexe ammoniacal, ils laissent les nouveaux inaltérés.

On verra dans les descriptions particulières que les complexes en question se combinent aux acides pour former des sels fort bien cristallisés. Si cette combinaison avait toujours lieu dans la proportion de deux équivalents d'acide (2 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 2 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, SO_4H_2 , etc.), on aurait pu en inférer que l'on passait d'un complexe dont le nickel est réuni aux quatre atomes d'azote par deux valences principales et deux valences secondaires, à un autre complexe dans lequel cette union n'aurait plus lieu que par des valences secondaires, les fonctions amines se trouvant rétablies par l'apport des deux atomes d'hydrogène fournis par les acides, de façon à former un ion bivalent saturé par les restes d'acide (V). On aurait dans le cas de l'éthylène-diamine :

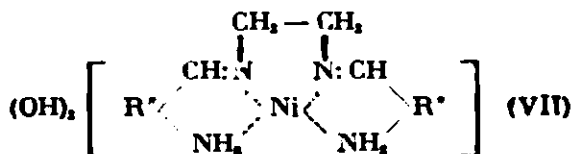


On s'expliquerait ainsi le changement de coloration évident qu'apportent les acides ajoutés aux complexes, mais ce raisonnement ne peut être soutenu, parce que s'il y a des sels avec 2 équivalents d'acide, il y en a aussi avec un seul et même moins; il est vrai que rien ne s'opposerait à l'existence de sels intermédiaires tels que :



Peut-être est-il plus simple d'admettre que les noyaux pyrimidiques fixent les acides au même titre que s'ils étaient libres. Cependant, si la couleur des sels de complexes de nickel reste dans les mêmes nuances, tout en étant affaiblie dans le cas de ceux qui dérivent de l'éthylène-diamine et de la propylène-diamine il y a un changement plus notable pour le sulfate et le complexe de cuivre de la diimine à base d'éthylène-diamine.

A noter enfin qu'à la rigueur on pourrait considérer les complexes comme les hydroxydes (VII) correspondant aux sels, en vertu de leur état d'hydratation; on aurait uniformément le nickel à 4 valences secondaires :



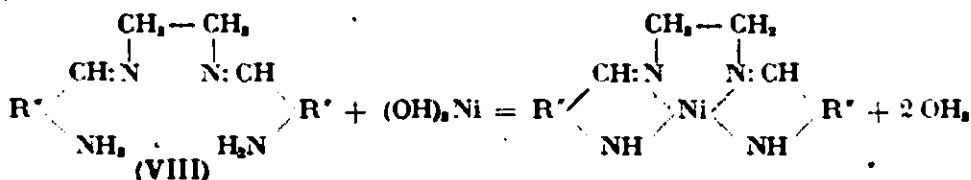
En fait, l'alcool absolu exerce sur les dérivés de l'éthylène-diamine et l'*o*-phénylène-diamine l'action singulière déjà relatée pour le dérivé simplement iminé; il les change en une poudre fine un peu plus rouge, tandis qu'il se colore peu; si on ajoute de l'eau, la solubilité augmente dans des proportions considérables; ceci s'expliquerait us u'à un certain oint en admettant une action déshydratante

de l'alcool, avec solubilité faible du complexe déshydraté, alors que l'hydrate serait plus soluble dans l'alcool aqueux. Mais on doit ne considérer cette augmentation de solubilité que comme un fait expérimental; en effet, l'addition de chloroforme (qui dissout à peine le complexe hydraté) fait dissoudre dans l'alcool absolu la poudre fine dont il est parlé plus haut. Inversement, une suspension de 0,05 g environ du complexe de l'éthylène-diamine dans 5 cm³ de chloroforme colore peu le véhicule; ajoute-t-on 2 cm³ d'alcool absolu, tout se dissout rapidement, alors que les quantités des véhicules envisagées n'en dissoudraient que peu s'ils étaient seuls. De même pour les deux autres en ce qui concerne ce dernier paragraphe. — Les dérivés de propylène-diamine se dissolvent bien dans l'alcool absolu.

Autre exemple: prend-on dans deux tubes d'essai un peu de complexe d'éthylène-diamine avec de l'alcool méthylique d'un côté, du benzène de l'autre, on a deux suspensions dans un liquide peu coloré; mêle-t-on les contenus des deux tubes, on dissout le tout.

Ces faits rappellent exactement ceux que Hesse a fait connaître depuis longtemps pour les alcaloïdes du quinquina et leurs sels (5), ce dont Schæfer a multiplié les exemples (6).

Préparations. — En principe, on fait réagir l'hydroxyde de nickel (HO), Ni sur une diimine VIII (préparée par action de 2 molécules d'aldéhyde sur une de diamine). Soit, en partant de l'éthylène-diamine et appelant R' le résidu pyrimidique C₄H₄N₂:



Ou bien, on prépare d'abord un sel à partir de la diimine et d'un sel de nickel X₂Ni, ce qui donne la combinaison V. On libère ensuite le complexe base par un alcali (ammoniaque, soude ou potasse).

La marche suivie fut variable, selon les disponibilités des matières premières ou les suggestions d'expériences antérieures. Par exemple, l'éthylène-diamine peut être prodiguée alors que les propylène-diamines actives sont d'une préparation déjà difficile. On pourra donc, pour le complexe d'éthylène-diamine, prendre le double de la diamine nécessaire à la formation de la diimine, la seconde moitié servant à décomposer le sel de complexe formé préalablement par addition de la diimine et d'un sel de nickel (chlorure, sulfate, etc.). Dans le cas de l'ortho-phénylène-diamine cela ne suffit pas, cette base étant trop faible pour décomposer intégralement le sel de complexe; on doit recourir ensuite à une base plus forte pour décomposer celui-ci.

Avec les propylène-diamines actives dont la séparation à l'état de base ne se fait pas sans perte à partir des tartrates de dédoublement, on a pu opérer de la façon suivante: partir directement du tartrate; en déplacer la base par la quantité théorique de soude; former la diimine par addition de l'aldéhyde amine; passer au sel de complexe par addition d'un sel de nickel; libérer le sel de complexe par addition d'une nouvelle dose de soude. On trouvera tous les détails dans ce qui suit.

Complexes d'éthylène-diamine.

Diimine VIII C₁₄H₁₄N₄. — On chauffe au bain-marie pendant 15 minutes 2 g d'aldéhyde-amine dans 10 cm³ d'alcool méthylique additionné de 1 cm³ d'hydrate d'éthylène-diamine. Par refroidissement, il y a prise en masse, en raison du feutrage des fines aiguilles formées. On essore énergiquement, lave avec un peu d'alcool méthylique, puis d'éther. Récolte 1,50 g (le liquide filtré additionné d'un sel de nickel et d'éthylène-diamine donne un peu de complexe).

Fines aiguilles incolores, très peu solubles dans l'eau, peu solubles dans la plupart des solvants organiques. P. F. instant = 280°-281°.

Analyse; 37 % de N au lieu de 37,5 pour C₁₄H₁₄N₄.

Les acides étendus dissolvent la diimine et la décomposent. Si on veut en récupérer l'aldéhyde, il faut avoir soin de mettre juste 2 éq. d'acide, sinon l'aldéhyde-amine se combinerait à l'acide excédent; si l'on opère en solution concentrée, l'aldéhyde cristallise en majeure partie, le reste pouvant s'extraire (péniblement) par agitation avec du chloroforme. Avec l'acide acétique, un excès n'offre pas les mêmes inconvénients, puisqu'il ne se combine pas à l'aldéhyde-amine.

Complexe de nickel (III) C₁₄H₁₄N₄Ni + 7 OH₂. — On prend: aldéhyde-amine, 5 g; éthylène-diamine monohydratée, 6 cm³; eau, 6 cm³; alcool à 96°, 125 cm³. On chauffe sur un bain-marie bouillant; le mélange devient limpide; on ajoute 5 g de chlorure de nickel hexahydraté dissous en 30 cm³ d'eau. On chauffe encore 15 m. s. Le liquide devient très foncé, puis se trouble. Par refroidisse-

ment, il apparaît une abondante cristallisation de belles et longues aiguilles feutrées qu'on essore, lave avec un peu d'eau, puis d'alcool et d'éther (4,8 g). En concentrant le filtrat à moitié par distillation de l'alcool, on obtient une nouvelle cristallisation et, en continuant, une troisième. Au total 7,1 g, ce qui fait présumer une forte hydratation, le poids théorique de complexe anhydre ne pouvant atteindre que 6,47 g. Ce qu'a confirmé l'analyse; c'est un heptahydrate dont 4 mol d'eau partent à 150°.

Trouvé: perte à 150°, 15,45. — ONi, 15,6; 15,6

Calculé: perte de 4 OH₂, 14,96. — ONi, 15,54.

Le complexe éthylène-diiminé se présente en longues aiguilles rouge-orangé, brillantes [181-182], à peine solubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'eau bouillante, plus solubles dans l'alcool (voir plus haut les singularités). A titre d'indication, 1 g demande près de 200 cm³ d'alcool à 90° (ou à 50°) pour se dissoudre à chaud; la solution cristallise par refroidissement.

Les chiffres entre crochets [] se rapportent au Code universel des couleurs de E. SÉGVY (Paul Lechevallier, éditeur, Paris). Il s'agit d'une approximation; presque jamais deux couleurs ne s'identifient.

Sels. — On les obtient, soit en saturant le complexe de Ni diiminé par un acide, soit par l'action d'un sel de nickel sur la diimine (B désigne ici C₁₀H₁₆N₂Ni). Ils sont solubles dans l'eau, plus à chaud qu'à froid, peu solubles dans l'alcool.

Chlorures 3 ClH, 2 B, 7 OH₂ et 2 ClH, B, 3 OH₂. — Si on dissout 1 g de complexe C₁₀H₁₆N₂Ni, 7 OH₂ dans juste ce qu'il faut, soit 8,4 cm³ d'acide ClH N/2 bouillant, dans l'intention d'obtenir le bichlorhydrate, puis qu'on laisse refroidir, on obtient 0,85 g de belles aiguilles orangées brillantes, d'une couleur moins rouge [196-197] que le complexe libre, mais elles n'ont pas la composition attendue; on trouve 3 ClH, 2 B, 7 OH₂ (analyse 1). On arrive à un corps de même composition si on prend 1 g de diimine et la dissout à chaud dans 20 cm³ d'eau contenant 1 g de chlorure de nickel hydraté. Par refroidissement, on obtient 1,2 g de chlorhydrate (anal. 2).

1. Trouvé Cl, 11,1; ONi, 15,7; perte à 100°, 9,8.

2. Trouvé Cl, 11,1; ONi, 15,9; perte à 100°, 9,9.

Calculé Cl, 11,26; ONi, 15,8; perte pour 5 OH₂, 9,5.

De par leur préparation même, on voit combien les sels sont plus solubles que la base. Cette réflexion a une portée générale.

Si on veut avoir le bichlorhydrate, il faut augmenter la dose d'acide et la porter à 12 cm³ de ClH N/2. Par refroidissement, on obtient 0,7 g d'aiguilles orangées ayant la composition 2 ClH, B, 3 OH₂.

Trouvé Cl, 14,7; ONi, 15,3; perte à l'étuve, 10,3.

Calculé Cl, 14,7; ONi, 15,5. — 3 OH₂, 11,2.

Nitrate 2 NO₃H, B. — On obtient ce sel en dissolvant à l'ébullition 1 g de complexe heptahydraté dans 45 cm³ d'acide N/10. Il faut ici un volume d'eau plus grand en raison de la faible solubilité du dinitrate. Par refroidissement, on obtient 0,95 g de belles aiguilles orangées brillantes [196], au lieu de 1 g théorique. Chauffé un peu fortement, ce nitrate déflagre; à 100° il ne change pas de poids; à 120°, il se décompose. Des combustions concordantes dues à M. Pinazzi ont donné: C, 34,94; H, 4,54, alors que la formule exige: C, 34,94; H, 3,74; pour Ni, 11,4 au lieu de 12,2.

Sulfate SO₄H₂, B, 6 OH₂. — On a préparé ce sel en dissolvant à chaud 1 g de complexe hydraté dans 8,4 cm³ de SO₄H₂ N/2 et laissant refroidir; il se dépose de longues et brillantes aiguilles orangé-clair [196-201].

Trouvé S, 5,6; ONi, 13,8; perte à 100°, 18,8.

Calculé S, 5,7; ONi, 13,3; perte de 6 OH₂, 19,2.

Acétate C₂H₃O₂, 2 B, 10 OH₂. — On a obtenu un sel de cette formule en faisant bouillir 1 g de diimine avec 1 g d'acétate de nickel en 10 cm³ d'eau; après quelques minutes, il y a dissolution complète et par refroidissement on récolte 0,8 g de belles aiguilles orangées brillantes [196]. La liqueur filtrée est encore très colorée; elle précipite abondamment par l'acide nitrique par suite de la plus faible solubilité du nitrate.

Le dosage de nickel (12,7 0/0) s'accorde bien avec la formule 2 C₂H₃O₂, B, mais comme la liqueur filtrée avait une forte odeur acétique, on en a douté; une formule C₂H₃O₂, 2 B, 10 OH₂ ou tout assemblage de celle-ci avec la précédente exigerait la même teneur de métal (par exemple 3 C₂H₃O₂, 3 B, 10 OH₂). Pour en décider, M. Pinazzi a fait une combustion. C'est la formule C₂H₃O₂, 2 B, 10 OH₂, qui convient.

Trouvé C, 38,0; H, 6,0; Ni, 12,7; perte à 150°, 20,8.

Calculé C, 37,9; H, 5,9; Ni, 12,4; pour 10 OH₂, 18,9.

La perte à 150° doit être accompagnée de celle d'un eu d'acide acétique (voir

à l'acétate du dérivé de la propylène-diamine). La formule $2 C_4H_{10}O$, B exigerait 45,5 o/o de C. On a donc ici une sorte d'acétate basique.

Chloroplatinale $PtCl_2H_2$, B, 3 OH_2 . — On a dissous 0,5 g de complexe dans 200 cm^3 d'alcool à 50° et ajouté environ 0,2 g de platine sous forme d'acide chloroplatinique dissous dans 20 cm^3 d'alcool. On récolte 0,8 g d'un sel orangé bien cristallisé [196-211] en petites aiguilles assez peu solubles pour que le liquide sur-nageant soit à peine coloré. Un échantillon a perdu 7,4 o/o à 100° au lieu de 6,6 calculé pour 3 OH_2 .

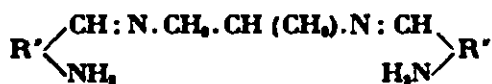
Trouvé 1° Pt, 24,3; ONi, 7,9. — 2° Pt, 23,8; ONi, 7,8 sur sel sec.

Calculé Pt, 25,5; ONi, 7,7 pour $Pt Cl_2H_2$, B.

Il existe de même un picrate, un bromhydrate, un iodhydrate, des dérivés iodés de l'iodhydrate, un chromo-diammonio-tétrasyulfocyanate, etc. Autrement dit, le complexe se comporte comme une base organique.

Complexes des propylènes-diamines actives.

J'ai entrepris ces préparations pour voir si les combinaisons complexes auraient ici les pouvoirs rotatoires élevés déjà rencontrés dans des cas analogues. Je suis parti de bases actives à propos du dédoublement desquelles j'ai pu faire quelques observations intéressantes qui figureront dans un article ultérieur (avec Roland Chérifat).



Diimine

soit $C_{11}H_{22}N_4$. — On

chauffe en vase couvert au bain-marie 5,48 g d'aldéhyde avec 1,5 g de propylène-diamine en 75 cm^3 d'alcool à 96°. Il se sépare bientôt de fines aiguilles, incolores, peu solubles dans la plupart des solvants (eau, acétone, benzène, éther, alcools divers, chloroforme), un peu plus solubles dans la pyridine. Par exemple, 100 parties d'alcool éthylique n'arrivent pas à les dissoudre. P. F. 259° (bloc).

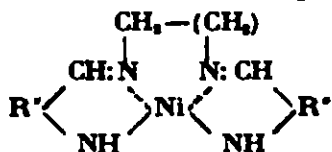
Trouvé N, 36,2 au lieu de 35,9.

Le pouvoir rotatoire a été pris dans l'alcool méthylique à la concentration de 0,0025 à 0,0030. Il est du même sens que celui des propylène-diamines actives et très élevé, soit $[\alpha]_D = + 315^\circ$.

Par une heureuse circonstance, il se trouve que la solubilité de cette diimine est très grande dans un mélange de volumes égaux de $CHCl_3$ et CH_3O , ce qui permet d'obtenir des déviations beaucoup plus fortes. Par exemple: 0,2012 g en 10 cm^3 de mélange sous 2 dm donnent $\rho = 11^\circ,35$, soit $[\alpha]_D = 282^\circ$; 0,1913 g, de même $\rho = 11^\circ,1$, soit $[\alpha]_D = 278^\circ$. Moyenne 280° .

On obtient ces mêmes diimines en faisant agir la soude en proportions exactes sur les tartrates des propylène-diamines en présence de l'aldéhyde-amine.

La diimine racémique fond à 249°-250° et est également peu soluble.



Complexe de nickel

ou $C_{11}H_{22}N_4Ni$, 5 OH_2 . —

On peut opérer comme avec l'éthylène-diamine, mais il est préférable de décomposer un des sels ci-dessous décrits par une quantité convenable d'ammoniaque ou de soude au sein d'alcool aqueux à chaud; par refroidissement le complexe cristallise [181-196] en belles aiguilles brillantes.

Il est encore bien plus commode de se servir directement des bitartrates: dextro-bitartrate de propylène-diamine lévogyre et lévo-bitartrate de propylène-diamine dextrogyre qui répondent à la formule $2 C_4H_{10}O$, $C_4H_{10}N_2$, 2 OH_2 .

On prend 4,1 g de l'un de ces tartrates. On y ajoute 40 cm^3 de soude N, ce qui est censé mettre l'amine en liberté, puis 2,74 g d'aldéhyde-amine-pyrimidine. On fait bouillir; il se forme un magma cristallin de diimine. On ajoute 2 g de sulfate de nickel SO_4Ni , 7 OH_2 , dissous en 20 cm^3 d'eau et fait bouillir jusqu'à dissolution parfaite. Il en résulte une solution orangée fortement teintée qui contient à ce moment le sulfate du complexe; on y ajoute 20 cm^3 d'alcool, puis 20 cm^3 de soude N; tout reste dissous à chaud. Après refroidissement prolongé, on a une magnifique cristallisation (4 g); lavages sur essoreuse avec de l'eau, puis de l'éther; pas d'alcool fort qui dissoudrait passablement le complexe.

Les complexes des propylène-diamines actives sont beaucoup plus solubles dans l'alcool que celui d'éthylène-diamine. En en faisant recristalliser 1 g à chaud dans un mélange de 5 cm^3 d'alcool et 10 cm^3 d'eau, on en récolte 0,86 g; en employant 5 cm^3 d'alcool et 5 cm^3 d'eau, on n'en retrouverait que 0,60 g. Dans l'alcool absolu, la solubilité ne s'accompagne pas des phénomènes décrits plus haut. La solution alcoolique concentrée précipite par l'éther. L'acétone, le chloroforme, les dissolvent

L'analyse indique 5 OH₂. La combustion indiquée ci-dessous, due à M. Baget, a porté sur le dérivé de la propylène-diamine dextrogyre, l'autre analyse sur le dérivé de la propylène-diamine lévogyre.

Trouvé ONi, 16,5. Perte à 100°, 18,44; 19,50.

ONi, 16,1; C, 39,7; H, 6,1.

Calculé ONi, 16,3; C, 39,2; H, 6,15; 5 OH₂, 19,6.

Chlorure ClH, B, 2 OH₂ (venant de propylène-diamine lévogyre). — Préparé en chauffant jusqu'à complète dissolution et laissant refroidir: 1 g de diimine avec 1 g de chlorure de nickel hydraté. Rec. 1 g d'aiguilles rouge-orangé [182-197]; moins soluble que le sulfate.

Trouvé ONi, 17,0; Cl, 7,64. Perte à 100°, 11,0.

Calculé ONi, 16,95; Cl, 8,05. Perte 2 OH₂, 8,16.

La perte à 100° dépasse celle qui correspond à 2 OH₂; il est probable qu'il s'échappe un peu d'acide chlorhydrique, parallèlement à ce qui se passe pour l'acétate (voir plus bas).

Sulfate SO₄H₂, B, 6 OH₂ (venant de base lévogyre). — On fait bouillir ensemble 1 g de diimine et 1 g de sulfate de nickel SO₄Ni, 7 OH₂ en 10 cm³ d'eau. Tout se dissout; par refroidissement, la cristallisation est peu abondante; on diminue la solubilité en ajoutant 20 cm³ d'alcool à 96° et chauffant pour tout dissoudre; après refroidissement, on récolte 1,1 g de belles aiguilles orangées, de couleur moins intense que celle du complexe non salifié.

Trouvé SO₄Ni, 27,2; S, 5,7; perte à 100°, 18,8.

Calculé SO₄Ni, 26,9; S, 5,6; perte de 6 OH₂, 18,8.

— **Acétate** 2 C₂H₃O₂, B, 6 OH₂ (venant de base lévogyre). — A un mélange en proportions théoriques de l'aldéhyde-amine pyrimidique et de propylène-diamine lévogyre on ajoute une solution aqueuse à 10 0/0 d'acétate de nickel et chauffe jusqu'à dissolution. Par refroidissement, on récolte des cristaux bien formés [181-186], de composition 2 C₂H₃O₂, B, 5.5 OH₂. Il y avait probablement 6 OH₂ à l'origine, mais les résultats analytiques s'accordent tout à fait avec 5.5 OH₂.

Chauffés 2 h à 100°, ces cristaux perdent 36,9 0/0 de leur poids et leur calcination laisse 12,75 0/0 d'oxyde de nickel. On pourrait se demander si les 36,9 0/0 provenaient d'eau seule, ou d'eau et d'acide acétique. D'où la nécessité d'une combustion (faite par M. Baget).

Trouvé C, 38,8; H, 6,9; ONi, 12,75; perte à 100°, 36,9.

Calculé C, 38,77; H, 6,34; ONi, 12,70; 2 C₂H₃O₂ + 5.5 OH₂, 37,2.

La combustion indique bien la présence des 2 mol d'acide; la perte à 100° montre que s'échappent à la fois toute l'eau et tout l'acide acétique.

Pouvoirs rotatoires. — Les pouvoirs rotatoires des complexes de nickel des propylènes-diamines sont très élevés, ceux des sels moitié moindres, en gros. Ils ont été déterminés, tantôt sur les dérivés dextrogyres, tantôt sur les lévogyres. Pour simplifier, on fera abstraction du sens, étant entendu qu'il est de sens inverse de celui des diimines et partant des diamines actives dont on s'est servi. Semblable observation est faite, par Tschugaëff et Sokoloff (7) pour les dérivés platinés, palladiés, nickelés, de la forme Cl, [M. Pn.] et par Pfeiffer et ses collaborateurs (8) pour les sels de nickel des diimines propyléniques de l'aldéhyde salicylique.

En raison de la couleur intense des solutions, on est obligé d'utiliser des dilutions assez grandes, de sorte que les pouvoirs rotatoires doivent être considérés comme approchés à 15°-30° près.

Complexe de nickel. — L'état de dilution de l'alcool a une influence considérable. On le démontre d'une façon irréfutable: 1° En prenant une solution à 0,6 g dans 100 cm³ d'alcool absolu sous 0,5 dm; 2° en diluant 10 cm³ de cette solution à 20 cm³ avec de l'eau et examinant sous 1 dm; 3° en continuant avec 10 cm³ de la solution précédente qu'on porte à 20 cm³ avec de l'eau pour l'examiner sous 2 dm. S'il n'y avait pas d'effet propre à l'eau sur ces dilutions, la déviation devrait être identique dans les trois cas. On a trouvé successivement: 1° 2°,4, soit $[\alpha]_D = 800^\circ$; 2° 2°, soit $[\alpha]_D = 666^\circ$; 3° 1°,3, soit $[\alpha]_D = 433^\circ$. On a encore dédoublé la dernière solution et trouvé sous 2 dm, non 0°,65, mais 0°,4, soit $[\alpha]_D = 300^\circ$. L'effet déprimant est bien dû à l'eau et non à la dilution, car si l'on prend 5 cm³ de la solution primitive pour les étendre à 20 avec de l'alcool absolu, on retrouve 2°,4. Si on dilue avec du chloroforme, on a même une petite augmentation.

Si on dilue 10 cm³ de la solution primitive à 0,6 g 0/0 avec 0,27 cm³ de ClH normal et de l'eau pour parfaire 20 cm³, ce qui change la base en dichlorhydrate, on n'observe qu'une déviation de 2°,35 sous 2 dm, soit $[\alpha]_D = 390^\circ$, alors que sans acide on avait 666°. Les sels ont donc un pouvoir rotatoire plus faible que la base dans une solution alcoolique de même titre. Si on ajoute encore autant d'acide et chauffe 1 demi-heure au bain-marie, on retrouve la déviation primitive, preuve que 4 mol d'acide, à ces dilutions, ne décomposent pas le complexe (ce qui a été démontré par M. Baget).

concentré, la solution chauffée devient inactive (au pouvoir rotatoire très faible du chlorhydrate de propylène-diamine près).

Dans le chloroforme, on a trouvé $[\alpha]_D = 830^\circ$ ($c = 0,31$). Dans la pyridine, en opérant (comme avec l'alcool) par dilutions successives avec de l'eau, on a eu: pyridine pure, 879° ; pyridine à $1/2$, 727° ; pyridine à $1/4$, 661° . Les effets sont dans le même sens, atténués.

J. P. Mathieu a bien voulu examiner la solution alcoolique sous diverses radiations; les observations sont difficiles, mais elles semblent bien conduire à une légère anomalie. Les chiffres ont été:

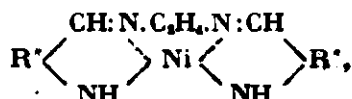
λ	0,620	0,589	0,578	0,546	0,530	0,496
$[\alpha]_D$	750°	820°	940°	1110°	1100°	1000°

Le sulfate, dans l'alcool à 50° , a donné $[\alpha]_D = 330^\circ$, d'où $[M]_D = 1900^\circ$ (pour SO_4H , B, 6 OH_2), ce qui correspond bien à la valeur trouvée pour la base en présence de 2 mol de ClH , soit $[M]_D = 1800^\circ$. Par contre, l'acétate dans l'alcool à $1/2$ donne $[\alpha]_D = 630^\circ$, d'où $[M]_D = 3700^\circ$ (pour 2 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, B, 5,5 OH); on trouve sensiblement le même pouvoir rotatoire que pour la base même, $[M]_D = 3670^\circ$, ce qui donne à penser que l'acétate est peu dissocié comparativement aux sels.

Nota. — J'ai conservé ici les mots lévogyre et dextrogyre pour désigner les propylène-diamines d'après leur sens de rotation (en solution aqueuse); d'après Reihlen (et ses collaborateurs) il faut écrire *d* (—) pour la base qui tourne à gauche et *l* (+) pour celle qui tourne à droite (9).

Complexes de l'*o*-phénylène-diamine.

Diimine
$$\text{R}' \begin{array}{c} \text{CH:N.C}_6\text{H}_4\text{:N:CH} \\ \text{NH} \quad \text{H}_2\text{N} \end{array} \text{R}'$$
 ou $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2$. — On dissout 2,74 g. (0,02 mol) d'aldéhyde-amine et 1,10 g (0,01 mol) d'*o*-phénylène-diamine dans 40 cm^3 d'alcool à 96° et porte à l'ébullition sur le bain-marie. Il se fait un bloc de fines aiguilles; on laisse refroidir et essore. Récolte 2,30 g; en concentrant les eaux-mères, on en retrouve encore près de 1 g. Cette diimine est en aiguilles un peu jaunes, à peine solubles dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool chaud, un peu soluble dans l'éther. Les solutions sont un peu jaunes; on ne saurait affirmer que quelque produit d'altération de l'*o*-phénylène-diamine n'intervient pas dans cette coloration. P. F. vers 180° avec sublimation.



Complexe de nickel soit $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Ni}$, 7 OH_2 . — On l'a préparé en décomposant par l'ammoniaque étendu le chlorure décrit plus loin. Il se forme de fines aiguilles de complexe; on les dissout à l'ébullition dans 50 p d'alcool à 50° ou 100 p d'alcool à 40° . Par refroidissement, le complexe cristallise en belles aiguilles plates, qu'on essore, lave à l'alcool et à l'éther. Leur couleur [167] est plus rouge que celle des précédents complexes. C'est aussi un produit fortement hydraté, à 7 mol d'eau.

Trouvé ONi , 14,3; perte à 100° , 22,7
Calculé ONi , 14,1; perte de 7 OH_2 , 23,8.

Chlorure ClH , B, 4 OH_2 . — On dissout 2 g d'aldéhyde-amine et 2 g de chlorure de nickel hydraté au bain-marie dans 40 cm^3 d'eau et 40 cm^3 d'alcool; on ajoute 2 g d'*ortho*-phénylène-diamine et chauffe 1 heure. Le liquide se colore fortement en rouge orangé et par refroidissement dépose de belles aiguilles brillantes, de couleur rouge acajou [111] qu'on essore et lave avec un mélange de 2 p. d'alcool et 1 d'éther. Récolte, 3,20 g. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et sont non pas la base, mais un chlorhydrate répondant à la formule ClH , B, 4 OH_2 (avec un sensible déficit en acide chlorhydrique). On a trouvé environ 0,8 ClH , B, 4 OH_2 ; soit 0/0 SO_4Ni , 29,44; Cl , 5,63; perte à 100° , 14,2 et 14,8 au lieu de 30,6; 5,63; 14,3.

Dans cette préparation, comme dans la suivante, il y a plus de 2 mol d'*o*-phénylène-diamine pour deux d'aldéhyde; la molécule supplémentaire ne suffit pas pour décomposer le sel jusqu'au terme du complexe pur.

Sulfate $1/2 \text{SO}_4\text{H}_2$, B, 8 OH_2 . — On obtient ce sel en remplaçant dans la préparation précédente le chlorure de nickel par du sulfate. Au bout de 5 minutes il apparaît des cristaux, dont la quantité augmente, de sorte qu'après 1 heure tout semble pris en masse. Après refroidissement, on récolte 4 g de beaux cristaux rouge-orangé [171] solubles dans l'eau chaude, moins dans l'eau froide, peu solubles dans l'alcool. J'avais d'abord cru qu'en raison d'un excès de diamine ces cristaux étaient le complexe de nickel même, mais la combustion ayant donné des chiffres de carbone trop faibles, il fut vérifié qu'il s'agissait d'un sulfate ayant la formule ci-dessus:

Trouvé C, 36,6; H, 5,4; Ni, 9,8; S, 3,0; perte à 105°, 21,1.

Calculé C, 36,24; H, 5,53; Ni, 9,85; S, 2,6; perte de 7 OH., 21,1.

Bien qu'il n'y ait que 21,1 0/0 de perte, ce qui correspond à 7 OH., j'ai supposé qu'il y en avait 8, la combustion s'accordant mieux avec cette formule.

* * *

Il est évident qu'on pourrait étendre ce travail à d'autres complexes ayant pour atome central un autre métal que le nickel. J'ai préparé un sulfate du complexe de cuivre de la diimine de propylène-diamine active, en dissolvant à chaud 0,80 g de SO_4Cu , 5 OH., avec 1 g de diimine dans 10 cm³ d'eau. Par refroidissement, on obtient des cristaux couleur lie de vin [128] solubles dans l'eau avec cette teinte (poids 1,08 g). C'est un sulfate de formule SO_4H_2 , $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cu}$, 4 OH.

Analyse : Trouvé Cu, 11,6; S, 5,8; perte à 100°, 11,7.

Calculé Cu, 11,68; S, 5,89; perte de 4 OH., 13,2.

L'eau partirait lentement à 100°. La solution traitée par un alcali donne un précipité de fines aiguilles qu'on fait cristalliser facilement dans l'alcool aqueux; couleur rosée, lilas pâle.

Cet essai avait été fait dans l'intention de déterminer le pouvoir rotatoire. La couleur intense de solutions empêche toute détermination exacte avec la lumière du sodium.

Avec la diimine de l'éthylène-diamine et le sulfate de cuivre, on obtient de belles aiguilles couleur rouge cuivre [160]; la base est beaucoup plus claire, de couleur rosée indéfinissable [180-130].

Les solutions de ces sulfates, à concentration faible, ont absolument la couleur des solutions de sels de cobalt II amenées à une dilution appropriée.

En terminant, je remercie vivement M. Darzens qui m'a procuré de la propylène-diamine avec laquelle j'ai pu préparer les bases actives qui m'étaient nécessaires. Je remercie aussi les jeunes chimistes de M. Dufrasse, MM. Pinazzi, Baget et Mileur qui ont effectué les microcombustions relatives dans ce travail.

(1) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1938 [5], 5, 1539. — (2) M. DELÉPINE et K.-A. JENSEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 [5], 9, 1663. — (3) *J. prakt. Chem.*, (2), 1937, 149, 217. — (4) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1908 [4], 3, 643. — (5) O. HESSE, *Ann. der Chem.*, 1875, 176, 189. — (6) G.-L. SCHAEFER, *Am. J. of Pharm.*, 1913, 85, 439. — (7) TSCHUGAEFF et SOKOLOFF *Ber. chem. Ges.*, 1907, 40, 3461; 1909, 42, 55. — (8) *J. prakt. Chem.*, (2) 1938, 150, 261-316. — (9) H. REIHLEN, S. WEINBRENNER et G. V. HESSLING, *Ann. der Chem.*, 1932, 404, 143.

N° 47. — Sur le dédoublement de la propylène-diamine; emploi de diimines comme test; par MM. Marcel DELÉPINE et Roland CHÉRITAT (6.11.43).

Les données antérieures portent à considérer comme délicate la surveillance de la marche du dédoublement de la propylène-diamine par les acides tartriques. Les auteurs ont trouvé dans la diimine de la méthyl-2 amino-4 méthyl-5 pyrimidine une substance aisée à préparer, sans isoler la diamine, à partir des tartrates acides formés au cours même du dédoublement et possédant un pouvoir rotatoire suffisamment élevé pour une bonne détermination du degré d'activité de la diaminé. L'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque, d'un accès plus commode, peut concourir aux mêmes fins. On donne par la même occasion la marche du dédoublement qui se doit classer parmi les faciles à réaliser.

Accessoirement, on a vu que ces diimines dissoutes dans l'acide acétique (ou l'acide propionique) perdaient une partie de leur pouvoir rotatoire; d'où il résulte un moyen de révéler la présence de très petites quantités d'eau dans ces acides (préexistante ou introduite par les manipulations).

Le dédoublement de la *dl*-propylène-diamine par l'acide tartrique sous forme de tartrate acide s'effectue très bien; il nous a semblé cependant utile de faire connaître quelques observations à ce sujet; puisque la technique des dédoublements est purement empirique, elle ne peut que profiter des précisions qu'on lui apporte, par exemple, un moyen d'en suivre les étapes; c'est le but de notre exposé.

Baumann (1), qui a le premier exécuté le dédoublement de la propylène-diamine, purifiait le tartrate acide dextrogyre de propylène-diamine lévogyre qui est le sel le moins soluble, si on part d'acide tartrique ordinaire, jusqu'à ce que son point de fusion fût de 141°; Tschugaëff et Sokoloff (2) ont opéré de même et atteignirent 143°. Dans les deux cas, les auteurs firent 10 cristallisations successives; Tschugaëff et Sokoloff constatèrent en outre, qu'avec 15 cristallisations il n'y avait plus de changement du pouvoir rotatoire de la base obtenue après dix.

Pour ce contrôle, Tschugaëff et Sokoloff suivirent une marche certainement pénible, car ils tinrent à avoir la base pure (anhydre) pour en prendre le pouvoir rotatoire; cela nécessite : séparation de la base de son tartrate acide, transformation en chlorhydrate, mise en liberté de la base de ce dernier par la potasse, dessi-

cation de la base par la potasse, puis la baryte anhydre, distillation sur le sodium, et c'est une nécessité puisque les auteurs arrivèrent à $[\alpha]_D = -29^{\circ},7$, $d_D^{20} = 0,8588$, alors que Baumann s'était contenté de $-20^{\circ},96$ avec $d_D^{20} = 0,912$; ce dernier aurait pris le monohydrate pour la base anhydre. On voit ici l'effet de l'eau. D'après nos mesures, des solutions de base issues de l'acide tartrique ordinaire titrant de 3 à 10 0/0 auraient $[\alpha]_D = -12^{\circ},3$ et leur rotation ne changerait pas par addition de soude (en quantité modérée). Ce pouvoir rotatoire serait certainement plus commode à déterminer, mais il serait trop peu élevé ($0^{\circ},7$ à $2^{\circ},5$ sous 2 dm) pour conduire à des données tout à fait précises, l'erreur de la polarimétrie se conjuguant ici avec celle d'un titrage volumétrique avec indicateur coloré; il exige la libération de la base, opération ennuyeuse, celle-ci ne distillant bien que si elle est relativement concentrée.

On aurait pu, théoriquement, prendre directement le pouvoir rotatoire des tartrates acides; il se trouve que l'effet de la base est nul ou à peu près, de sorte qu'il n'y a rien à tenter dans ce sens. La démonstration la plus simple a consisté à prendre le pouvoir rotatoire d'une solution de propylène-diamine ayant $[\alpha]_D = -12^{\circ},1$, soit $\rho = -0^{\circ},25$ pour 0,1036 g en 10 cm³ d'eau, puis à la changer en acémate acide; on n'a pu ensuite discerner de rotation, par suite de la faiblesse d'activité optique de la base combinée à l'acide tartrique. C'est ce qu'ont pensé également Reihlen et ses collaborateurs (3) qui disent qu'à la fois le pouvoir rotatoire de l'ion basique est très petit et le tartrate acide peu soluble, de sorte que la marche du dédoublement est difficile à suivre. Ce sur quoi ils ont effectué 9 cristallisations dans une partie d'eau bouillante et obtenue 22 g de tartrate acide pur à partir de 60 g brut.

À la rigueur, on pourrait transformer la propylène-diamine active en un corps solide, tel que le chlorure de palladium-11-bis-propylène-diamine $\text{Cl}_2[\text{Pd} \text{ Pn}_2]$, substance bien cristallisée, incolore, bien soluble, ayant $[\alpha]_D = \pm 79^{\circ},25$, en s'astreignant à une récolte totale, mais c'est une manipulation un peu compliquée et, en tout cas, plutôt coûteuse (2).

Aussi, avons-nous tourné notre attention sur la possibilité d'utiliser les diimines (bases de Schiff) dont un exemple était fourni par les combinaisons des propylène-diamines actives avec la méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine dont il est question dans un précédent article. Il a été indiqué que ces combinaisons avaient un pouvoir rotatoire de $\pm 315^{\circ}$ dans l'alcool méthylique, mais qu'on pouvait lire jusqu'à 11° et plus si l'on utilise un mélange de volumes égaux d'alcool méthylique et de chloroforme, avec une trace de pyridine. L'intérêt de ces diimines était surtout qu'il n'est pas nécessaire de partir de la base libre, les tartrates acides au moyen desquels s'effectuent les séparations pouvant être utilisés tels quels. Voici le mode opératoire.

On prend 0,41 g de tartrate acide (ce qui ne consomme que 0,074 g ou 1/1000 de mol de diamine); on les dissout dans 4 cm³ de soude N qui sont censés former du tartrate neutre de sodium en mettant la diamine en liberté; on ajoute 0,274 g (2/1000 de mol) d'aldéhyde-amine avec 4 cm³ d'alcool et chauffe sur un bain-marie pendant 1/4 d'heure dans un petit ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. On récolte au moins 0,25 g de diimine qu'on essore, lave avec quelques cm³ d'eau, puis un peu d'alcool et d'éther. Sans aucune recristallisation, cette diimine sert aux déterminations polarimétriques. Comme la solubilité dans l'alcool et divers autres solvants est très limitée alors que dans l'acide acétique elle est beaucoup plus forte, nous avons aussi songé à l'emploi de cet acide, mais nous avons dû y renoncer en raison des phénomènes dont nous parlons dans une note complémentaire.

Il était dès lors tout indiqué de chercher si d'autres aldéhydes ne pourraient pas remplacer la méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine, d'autant plus que cette dernière est plutôt une matière rare.

Il s'est trouvé que l'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque convient tout à fait. Sa diimine s'obtient à partir des tartrates acides aussi aisément que la précédente; dans les mêmes conditions opératoires, 0,30 g de cet aldéhyde donnent 0,32 g de diimine à partir de 0,41 g de tartrate acide. On obtient ainsi de petites aiguilles de couleur jaune à peine visible, $F = 162^{\circ}$ (bloc), très peu solubles dans l'eau et l'alcool, mais assez solubles dans le chloroforme, la pyridine et le benzène pour donner des rotations élevées. Si l'on emploie le chloroforme qui risque d'être acide il est bon de lui ajouter 2 gouttes de pyridine par 10 cm³ afin de neutraliser éventuellement l'acidité qu'il pourrait présenter. Voici nos résultats:

I. Subst.	0,1003 g; CHCl_3	3 cm ³ ; $l = 1$ dm; $\rho = 8^{\circ},5$; $[\alpha]_D = 255^{\circ}$
II.	0,1013 g; CHCl_3	10 cm ³ ; $l = 2$ dm; $\rho = 5^{\circ},17$; 255°
III.	0,1076 g; $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	10 cm ³ ; $l = 2$ dm; $\rho = 6^{\circ},55$; 304°
IV.	0,1120 g; C_6H_5	10 cm ³ ; $l = 2$ dm; $\rho = 6^{\circ},75$; 300°

Il est évident qu'on est en mesure de suivre avec précision les fluctuations des

plus rapide qu'on pouvait le croire d'après les auteurs précédents. Avant de l'exposer, nous donnerons quelques indications sur les sels tartriques acides.

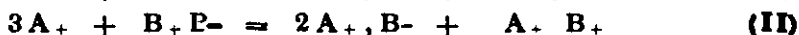
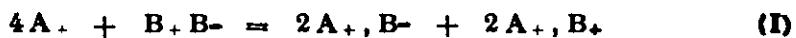
Nous ajouterons aussi que les derniers travaux apprennent que pour l'acide tartrique ordinaire dextrogyre, c'est la notation $l (+)$ qui conviendrait, de même que pour la propylène-diamine dextrogyre, — soit $d (-)$ pour leurs antipodes. Pour ne pas compliquer, nous appellerons A_+ et B_+ l'acide et la base qui tournent à droite, A_- et B_- leurs antipodes. A_+ sera l'acide tartrique ordinaire et A_- l'acide tartrique gauche.

Le sel le moins soluble résulte de la combinaison de l'acide tartrique avec la diamine de pouvoir rotatoire contraire, soit $2 A_+, B_-$ et $2 A_-, B_+$. Il se dissout dans 35 p d'eau environ à 20° , dans bien moins de 2 p d'eau avant 100° . Le sel le plus soluble $2 A_+, B_+$ et $2 A_-, B_-$ se dissout dans moins de 4 p d'eau à 20° . L'un et l'autre sont, non pas anhydres, mais dihydratés. Nous avons pris la peine de nous en assurer par une analyse complète pour le sel $2 A_-, B_+$ (dont la semi-microcombustion est due à M. Amiard). La déshydratation doit être conduite lentement à 90° , sinon le sel s'altère.

Trouvé	C 32,15	H 6,23			
	C 32,07	H 6,31	N 6,87	perte à 90°	8,60
Calculé	C 32,19	H 6,40	N 6,83	2 OH, 8,78	pour 2 $C_4H_6O_6$, $C_4H_{10}N_2$, 2 OH,

Le sel $2 A_+, B_-$ a été préparé à l'état cristallisé avec les doses théoriques d'acide et de base, évaporation lente et cristallisation. N trouvé 6,74 au lieu de 6,83 pour un dihydrate; perte en 3 heures à 100° , 7,26 0/0; il semble retenir l'eau plus fortement que son isomère. Il fond, projeté sur le bloc, dès 125° comme s'il se liquéfiait dans son eau de cristallisation. Mais si l'on part de 110° - 120° , il se déshydrate d'abord sans fusion pour ne fondre que vers 140° - 141° , presque comme son stéréoisomère.

Tout d'abord, au lieu d'employer 2 mol d'acide tartrique pour une de base selon l'équation (I), nous n'en avons employé que 3 pour 2 de base, dans l'opération initiale, avec l'intention de réaliser la réaction II, c'est-à-dire de faire passer la base antipode de celle du sel séparé, à l'état de sel neutre et non de sel acide;

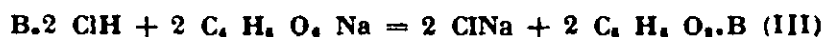


De cette façon, s'il y avait isomorphisme et syncrystallisation entre $2 A_-, B_-$ et $2 A_+, B_+$, ce qui n'est pas rare, on évite cet inconvénient peu favorable à leur séparation. Reihlen (3) avait aussi conseillé 1 mol $1/2$ d'acide pour une de base.

Avec 10 g de propylène-diamine racémique et 30 g d'acide tartrique ordinaire en 75 cm³ d'eau qu'on chauffe jusqu'à dissolution complète et laisse refroidir, on récolte 22 g de cristaux, alors que les 10 g de base pourraient en donner 27,7 g (dihydratés). Par trois recristallisations successives dans 2 p d'eau bouillante on a obtenu 20, puis 18 et 17 g (chiffres arrondis).

D'après les rotations de la diimine-pyrimidique nous avons vu qu'à la 2^e recristallisation, le bitartrate était pur. On doit, par prudence, en faire une troisième.

Pour avoir la base dextrogyre, nous avons récupéré la base des eaux-mères, en les distillant à la vapeur avec un excès de soude. On pourrait changer cette base en tartrate gauche acide, mais elle assez diluée et l'évaporation colore sensiblement les tartrates; nous avons préféré la changer en chlorhydrate par évaporation à sec après neutralisation par l'acide chlorhydrique. Ce chlorhydrate (riche en base dextrogyre) fut alors traité par la quantité théorique d'acide tartrique gauche à demi neutralisé par la soude conformément à l'équation :



Comme la base B était ici non plus racémique, mais riche en forme dextrogyre, le rendement fut élevé. 10 g de bichlorhydrate furent traités par 20 g d'acide tartrique gauche changés en tartrate acide par 13,3 cm³ de soude N; on ajouta 45 cm³ d'eau et chauffa jusqu'à dissolution. On récolta 23 g de tartrate acide d'une richesse très poussée. Par l'emploi de la diimine p-nitrobenzolique, il fut vérifié que deux recristallisations en 2 p d'eau donnaient une base pratiquement pure. Une troisième parfait la purification. A noter qu'une cristallisation dans 2 p d'eau peut équivaloir presque à deux cristallisations dans une partie comme le faisait Reihlen (3).

On est donc à même de suivre les opérations en ne consommant que quelques décigrammes de tartrate acide et cela par une manipulation des plus aisées.

Il est évident qu'il y a sans doute des aldéhydes qui donneraient des diimines encore plus actives. Nous avons seulement noté que l'aldéhyde m-nitrobenzolique conduit aussi facilement que son isomère à une diimine en fines aiguilles incolores, fus à 160° (bleu). Elle a donné [α]_D²⁰ = +52,2 dans le chloroforme anhydrique.

NOTE COMPLÉMENTAIRE.

Un moyen singulier de déceler l'eau dans un acide organique.

Nous avons rapporté dans le corps de notre article que l'acide acétique ne pouvait servir de solvant pour les diimines. Nous nous sommes trouvés effectivement devant des phénomènes imprévus qui se rapportent ici à la diimine de la méthyl-2-amino-4-méthylal-5-pyrimidine et d'une propylène diamine active.

En effet, une solution à 3,33 0/0 dans de l'acide acétique cristallisable pour cryoscopie a montré une mutarotation rapide de 1°8 à 1°6 en 10 minutes pour s'arrêter après 7 heures à 0°7, qu'elle marquait encore le lendemain.

Nous avons pensé que cet effet était dû à l'eau et, effectivement, si on en ajoute, la rotation tombe à 0° rapidement. On aurait donc eu un effet hydrolytique progressif dû à une toute petite quantité d'eau contenue dans l'acide acétique; pour une hydrolyse totale de 3,4 g de diimine il n'en faudrait que 0,20 g.

Cette réaction permet donc, en théorie, de se rendre compte si un acide est exempt d'eau. Nous nous sommes alors demandé si de l'acide propionique distillé exprès et qui bout plus haut que l'acide acétique contiendrait aussi de l'eau. Pour une solution à 3,33 0/0 sous 1 dm nous avons observé successivement : après 14, 44, 100 et 1080 minutes, 3°6; 1°5; 1°1; 1°1 c'est-à-dire que cet acide contenait également de l'eau. Toutefois l'arrêt se produisait à un stade moins avancé. Nous avons alors fait bouillir notre acide propionique pendant quelques minutes, puis pendant une heure, avec 1/100 d'anhydride acétique. Les rotations, toujours pour une solution à 3,33 0/0 de diimine sous 1 dm ont été les suivantes (on n'en reproduit qu'une partie).

Eb de quelques minutes

Après	7 minutes	6°26
14		5°25
21		4°83
31		4°13
75		3°00
480 et plus		1°74

Eb d'une heure

Après	6 minutes	7°86
14		7°23
146		5°90
184		5°86

Il n'y a pas de doute que l'anhydride acétique s'empare d'une certaine quantité d'eau, mais pas instantanément, puisque le chauffage pendant une heure en laisse moins que lorsqu'il ne s'est exercé que quelques minutes. De la dernière observation, on déduirait pour l'origine une rotation de 8°4 (soit $[\alpha]_D = 252^\circ$), avec une destruction d'un tiers de la diimine primitive, ce qui revient à dire que 100 cm³ d'acide propionique bouilli une heure avec l'anhydride acétique contiendraient encore 0,060 g d'eau; comme on a employé un tube de 2 cm³, il n'aurait fallu que 0,0012 g d'eau. On arrive à se demander si cette faible quantité d'eau n'est pas introduite du fait de la substance, des transvasements, des récipients, pipettes et tubes dont on s'est servi. Quoi qu'il en soit, cette mutarotation est un moyen assez singulier pour en révéler la présence. On a observé aussi une mutarotation avec le dérivé *p*-nitrobenzolique dans l'acide acétique.

(1) G. BAUMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, 1895, 28, 1176. — (2) L. TSCHUOAEFF et W. SOKOLOFF, *Ber. d. chem. Ges.*, 1907, 40, 3461. — (3) H. REIHLEN, E. WEINBRENNER et G. v. HESSLINO, *Ann. der Chem.*, 1932, 494, 143.

N° 48. — Étude de la précipitation du sulfate de baryum en présence de l'ion phosphorique; par M. Paul PIERRON (4.11.43).

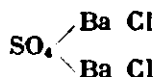
Quand le sulfate de baryum est précipité d'une solution contenant l'ion phosphorique, il entraîne des quantités importantes de produits étrangers; la qualité de ces produits dépend des conditions dans lesquelles l'opération a été faite. Si le chlorure de baryum est ajouté en une seule fois et s'est trouvé en excès pendant le dépôt du précipité, celui-ci est constitué par un complexe sulfate de baryum-phosphate tribarytique. Si le sel de baryum est ajouté goutte à goutte et dans certaines conditions, on a un complexe sulfate de baryum-phosphate monobarytique.

Ces complexes sont capables de s'hydrolyser sous l'influence du milieu acide ambiant. On constate alors dans le produit entraîné un défaut d'acide phosphorique par rapport au baryum.

Quand on traite une solution sulfurique par le chlorure de baryum, le précipité obtenu entraîne fréquemment une partie des sels étrangers qui s'y trouvent. Cet entraînement est parfois assez intense; cela rend alors impossible l'emploi de la méthode pondérale pour le dosage de l'ion sulfurique.

Ce phénomène, signalé depuis longtemps déjà par Fresenius, a fait depuis l'objet d'assez nombreuses études (1); il existe nettement quand la précipitation a lieu en présence des sulfates de nombreux métaux, notamment des trivalents; il apparaît également quand la solution contient des sels alcalins, notamment les nitrates

Il semble être considéré dans la littérature comme devant être attribué à une adsorption physique du sel par le précipité de sulfate de baryum; un auteur (2) cependant, dont les études ont porté sur la précipitation en présence de chlorure de sodium a cru devoir émettre l'hypothèse que cet entraînement pouvait être dû à une véritable fixation chimique par la formation d'un composé dont la formule aurait la forme :



mais aucun fait évident n'est à l'appui de cette manière de voir. Il est vrai que la proportion de sel étranger contenu dans le précipité obtenu dans ces conditions est bien trop faible pour permettre de faire une étude précise.

Or nous avons constaté qu'en opérant en présence de l'ion phosphorique dans des conditions choisies pour qu'aucune précipitation de phosphate de baryum ne soit possible comme avec une solution d'acide phosphorique ou de phosphate de soude additionnée de la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique pour libérer tout l'acide phosphorique, la proportion d'impuretés pouvait être très élevée; son analyse nous a permis de constater des faits capables de nous éclairer sur la nature du phénomène d'entraînement.

Essais effectués.

a) 10 cm³ de SO₄H₂N sont additionnés de 1 cm³ de ClH concentré, 200 cm³ d'eau, une quantité croissante de PO₄H₃ et précipités à l'ébullition par 20 cm³ de Cl₂BaN, ajoutés goutte à goutte; on a un entraînement qui atteint 9,9 0/0 d'impuretés par rapport au poids du précipité total, quand la solution contient 10 cm³ d'acide phosphorique pur;

b) Si on effectue la précipitation en présence de 10 cm³ de PO₄H₃, toutes les autres conditions étant les mêmes, mais les 20 cm³ étant ajoutés à l'ébullition d'un seul coup, et la filtration faite aussitôt, l'impureté du précipité atteint 20 0/0 de son poids et est constituée — chose curieuse puisqu'on est en milieu très acide — par du (PO₄)₂Ba, (sa teneur en P₂O₅ est de 23 à 24 0/0);

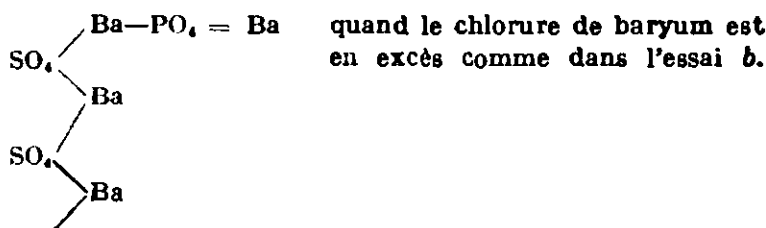
c) Si on opère comme en b, mais si on fait précéder la filtration d'une ébullition de 30 minutes en laissant un peu concentrer la liqueur, la proportion d'impureté dans le précipité est plus faible (13 à 14 0/0) et elle est constituée par un corps contenant un léger excès de baryum par rapport à P₂O₅ (teneur en P₂O₅ : 21 à 22 0/0);

d) Si on opère la précipitation goutte à goutte en 15 minutes et fait bouillir 15 minutes avant de filtrer, l'entraînement diminue beaucoup, mais l'impureté contient un gros excès de baryum par rapport à P₂O₅ (teneur en P₂O₅ : 14 à 18 0/0);

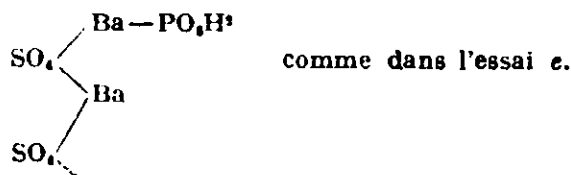
e) Quand on prolonge la durée de l'addition du Cl₂Ba et supprime l'ébullition ultérieure, ou quand on dilue la liqueur de précipitation, l'impureté est constituée par (PO₄)₂BaH₂ (teneur en P₂O₅ : 41 à 43 0/0).

Interprétation de ces faits.

Puisque les sels entraînés ne préexistent pas dans la solution, l'hypothèse de l'adsorption doit être exclue; l'entraînement ne peut être dû qu'à une véritable combinaison chimique telle que :



Au contraire, quand on effectue l'addition de Cl₂Ba goutte à goutte, mais avec précaution, c'est-à-dire sans ébullition prolongée ou en milieu dilué, les ions baryum sont en défaut et la combinaison donne naissance à un produit de la forme :



L'ébullition a eu pour effet dans les deux cas de provoquer une hydrolyse du sel amenant la perte d'une partie de l'ion phosphorique en lui substituant un oxhydre OH. Cette hydrolyse doit être beaucoup plus facile dans le cas du radical $\text{—PO}_3\text{H}_2$ (essai *d*) que dans celui de $\text{—PO}_3 = \text{Ba}$ (essai *b*); aussi dès que l'ébullition est un peu prolongée, la concentration un peu plus forte, l'acidité un peu élevée, l'hydrolyse se produit, et cela d'une façon beaucoup plus intense quand le BaCl_2 a été ajouté goutte à goutte que lorsque cette addition est faite en une seule fois. L'analyse du produit entraîné révèle alors un défaut élevé de P_2O_5 par rapport au baryum.

Il est intéressant de remarquer que lorsque la solution contient une certaine quantité de chlorure de sodium, par exemple, lorsque l'acide sulfurique est précipité en présence de $\text{PO}_3\text{Na}_2\text{H}$, additionné de la quantité de HCl nécessaire pour libérer le PO_3H_2 , l'hydrolyse est beaucoup plus poussée encore car la forte quantité de ClNa accuse le phénomène.

Description des expériences et exposé de leurs résultats.

Les essais ont porté sur la précipitation de 10 cm³ d'une solution de $\text{SO}_3\text{H}_2\text{N}$ additionnés de 200 cm³ d'eau, 1 cm³ de ClH pur; la quantité d'ion phosphorique est variable.

I. — Méthode d'analyse.

Le précipité de SO_3Ba est toujours pesé après lavage sur filtre sans cendres et calcination:

a) *Fusion alcaline.* — Ce précipité est ensuite soumis à une fusion alcaline dans un creuset de nickel en présence de 2 g de CO_3K_2 et 2 g de CO_3Na , purs et bien secs; le creuset de nickel est muni d'un couvercle pour protéger son contenu de l'action éventuelle des gaz réducteurs; il est chauffé jusqu'à ce que la fusion du mélange alcalin soit atteinte et retiré aussitôt après;

b) *Analyse du produit fondu.* — Le mélange fondu est ensuite épuisé trois fois à l'eau bouillante et filtré. Une partie du filtrat acidifiée par l'acide nitrique et additionnée de nitrate d'argent permet de constater l'absence de chlore ou sa présence à l'état de traces impondérables. L'autre partie acidifiée par ClH et précipitée par Cl_2Ba permet de doser l'ion sulfurique présent. Le filtrat est concentré à 50 cm³ et précipité par le molybdate d'ammoniaque (méthode par double précipitation de Way) pour doser l'acide phosphorique.

Résultats numériques et discussion.

A. — *Influence de la quantité d'acide phosphorique sur l'entraînement.* — L'acide phosphorique utilisé est l'acide concentré pur.

— La quantité de SO_3Ba correspondant à 10 cm³ de $\text{SO}_3\text{H}_2\text{N}$ est 1.164 mg.

— En précipitant goutte à goutte à l'ébullition par 20 cm³ de Cl_2BaN , nous avons obtenu les chiffres suivants:

Volume de PO_3H_2	Poids du précipité recueilli
0 cm ³	1166 mg
1 cm ³	1192 mg
5 cm ³	1241 mg
7,5 cm ³	1271 mg
10 cm ³	1294 mg

— Pour obtenir un entraînement suffisant permettant des dosages assez précis des produits entraînés, nous opérons dans les essais suivants avec 10 cm³ de PO_3H_2 .

B. — *Le chlorure de baryum est ajouté en une seule fois dans la solution sulfurique contenant 10 cm³ de PO_3H_2 .* — a) Précipitation par addition en une seule fois de 20 cm³ de chlorure de baryum dans la solution bouillante contenant 10 cm³ $\text{SO}_3\text{H}_2\text{N}$, 200 cm³ d'eau, 1 cm³ ClH , 1 cm³ PO_3H_2 , refroidissement et filtration: les résultats sont indiqués dans le tableau B a.

Le produit entraîné est du phosphate tribarytique, théoriquement 23,5 0/0 de P_2O_5 ; une partie importante de l'acide sulfurique a échappé à cette précipitation;

b) Les essais suivants sont conduits comme les précédents, à la différence près que la précipitation est suivie d'une ébullition de 30 minutes au cours de laquelle une certaine concentration de la liqueur se produit: les résultats sont indiqués dans le tableau B b.

quantité c"

é dans la li ueur a diminué. Le roduit ent

n'est plus du phosphate tribarytique, il contient 21 à 22 0/0 de P_2O_5 . Il a dû se produire une hydrolyse du complexe sulfate de baryte-phosphate;

c) La modification porte ici sur la dilution de la liqueur qui contient 400 cm³ d'eau au lieu de 200 (voir tableau B c). Le complexe a subi une hydrolyse analogue à celle des essais précédents (B b) mais la quantité de SO_3H_2 resté en solution est plus élevée;

d) Les conditions sont ici les mêmes que dans les essais B a et B b, mais on opère à froid (voir tableau B c). Le produit entraîné est le phosphate tribarytique, mais la quantité de SO_3H_2 qui reste en solution est aussi élevée qu'en opérant avec une forte dilution.

C. — *Le chlorure de baryum est ajouté goutte à goutte dans la solution sulfurique contenant 10 cm³ de PO_3H_3 .* — a) L'addition de 20 cm³ de Cl_2Ba est faite en 15 minutes et la filtration est précédée d'une ébullition de 15 minutes (voir tableau C a). La proportion de P_2O_5 dans l'impureté entraînée est très faible : 14 à 18 0/0; l'hydrolyse a donc été très accusée mais elle a varié beaucoup d'un essai à l'autre, toutes conditions étant pourtant les mêmes;

b) L'addition est faite en 30 minutes et le chauffage est arrêté aussitôt après (tableau C b). On note ici une très grande irrégularité dans la composition des produits entraînés : dans certains cas, c'est du phosphate monobarytique; dans d'autres, c'est un produit déjà fortement hydrolysé; les conditions ont cependant été rigoureusement les mêmes;

c) Dans le but d'éviter cette hydrolyse et d'augmenter la régularité des résultats, nous avons opéré dans les essais ci-après en diluant deux fois la liqueur (400 cm³) d'eau au lieu de 200 cm³; résultats dans le tableau C c. Le produit entraîné a une constitution qui est en général assez voisine de $(PO_3)_2BaH_4$.

D. — *Influence de la présence de chlorure de sodium sur la précipitation.* — Si la précipitation a eu lieu en présence de phosphate de soude acidifié les résultats précédents sont un peu modifiés. On neutralise en présence d'hélianthine 20 g de PO_3Na_2H par l'acide chlorhydrique; on double la quantité d'acide ainsi ajouté pour être sûr de libérer tout l'acide phosphorique; on ajoute 10 cm³ de SO_3H_2 N et 200 cm³ d'eau. Si on précipite cette solution par 20 cm³ de Cl_2Ba , ajoutés en une seule fois, à l'ébullition, on obtient les mêmes résultats que dans les essais B

Si on précipite par 20 cm³ de Cl_2Ba ajoutés goutte à goutte à l'ébullition comme dans les essais C a, l'hydrolyse est beaucoup plus accusée; l'impureté entraînée contient 11 à 12 0/0 de P_2O_5 .

Remarque.

Précipitation en milieu neutre (conditions normales). — Tous les essais précédents ont été effectués à dessein dans des conditions de très forte acidité pour qu'aucune précipitation de phosphate ne soit possible. L'interprétation des faits observés en a été facilitée.

	Poids du précipité recueilli : P_1	SO_3Ba précipité après fusion alcaline : P_2	$P_1 - P_2$	Phospho-molybdate	PO_3Ba_2 calculé	PO_3BaH calculé	PO_3BaH_4 calculé	Teneur en P_2O_5 de l'impureté
Essais Ba.....	1.350	1.113	237	1.497	236	190		23,7
	1.334	1.116	218	1.360	217	162		23,7
	1.340	1.106	234	1.479	236	183		24
	1.348	1.098	250	1.586	253	195		24,1
	1.331	1.107	224	1.417	226	175		24,0
	1.344	1.118	226	1.429	228	177		24,2
Essais Bb.....	1.288	1.146	142	808	129	100		21,6
	1.285	1.133	152	846	135	105		21,4
	1.290	1.134	156	909	145	112		22,1
Essais Bc.....	1.362	1.067	295	1.805	288	224		23,5
	1.358	1.050	308	1.824	291	226		22,5
Essai Bd.....	1.287	1.065	172	1.065	170	132		23,8
Essais Ca.....	1.175	1.134	41	169	26,8	20,7		15,6
	1.186	1.132	54	210	33,3	26,1		14,7
	1.200	1.133	67	330	42,4	41		18,7
Essais Cb.....	1.223	1.132	91	1.014	161	125	89	42,3
	1.218	1.123	95	946	150	117	83	37,8
	1.213	1.117	102	591	96	73,4		22,01
	1.200	1.136	64	387	61,5	44,2		22,9
Essais Cc.....	1.231	1.107	124	1.368	217	169	120	41,9
	1.226	1.101	125	1.265	201	156	111	38,3
	2 4	2	1	254	99	153	1	42,8

Si on opère dans les conditions normales, on neutralise d'abord en présence de phtaléine la solution des acides sulfuriques et phosphoriques, on la porte à l'ébullition et la précipite par 20 cm³ de Cl₂BaN. Si cette addition est faite lentement et goutte à goutte, la teneur du précipité en impureté atteint 10 à 11 0/0 (teneur de l'impureté en P₂O₅ = 12 à 13 0/0).

— Si la précipitation est brusque, la teneur en P₂O₅ de l'impureté est voisine de 23 0/0.

— Ces faits prouvent que lorsque la précipitation est normale, les résultats sont tout à fait analogues à ceux qui ont été obtenus en liqueur très acide. On les interprétera de la même façon.

Conclusion. — Cette étude montre qu'en présence de l'ion phosphorique, le sulfate de baryum ne précipite pas à l'état pur. L'impureté qu'il contient n'est pas fixée sur lui par adsorption; il semble bien qu'il s'agisse d'une combinaison chimique définie. La nature de cette combinaison dépend de la façon avec laquelle la précipitation a été faite; s'il y a un excès de Cl₂Ba, on obtient un complexe sulfate de baryte-phosphate tribarytique; s'il y a un défaut de Cl₂Ba, on obtient un complexe sulfate de baryte-phosphate monobarytique.

Ces complexes ont la propriété de s'hydrolyser partiellement quand on prolonge assez longtemps l'ébullition avant de filtrer. Cette hydrolyse est particulièrement accusée quand l'addition de Cl₂Ba a été faite goutte à goutte et que le complexe initial est monobarytique. Elle n'est jamais complète cependant car très probablement, les parties les plus profondes du précipité sont soustraites au contact du liquide ambiant et à son influence hydrolysante. La dimension des grains et les conditions de précipitation ont pour cette raison une influence sur la régularité de certains résultats.

N° 49. — Sur une nouvelle méthode d'étude aux rayons X des couches oxydées; par M. Jacques BÉNARD (28.5.43).

Le travail qui fait l'objet du précédent mémoire (1) a montré que l'analyse aux rayons X par la méthode ordinaire de Debye-Scherrer était susceptible d'apporter des résultats nouveaux dans l'étude du mécanisme de la réaction d'oxydation superficielle du fer. Mais si cette méthode permet d'identifier les constituants de la couche d'oxydation et de retrouver indirectement leur répartition aux différents niveaux il subsiste un problème sur lequel elle n'a aucune prise: c'est celui de la mesure locale de leurs paramètres cristallins. Si un oxyde réparti sur une certaine profondeur dans la couche oxydée présente un paramètre variable suivant sa distance à la surface, le diagramme de poudres donnera pour cet oxyde une valeur moyenne du paramètre. Tout au plus pourra-t-on observer dans ce cas un élargissement des raies sans qu'on puisse décider s'il doit être attribué à son état de cristallisation ou à son défaut d'homogénéité.

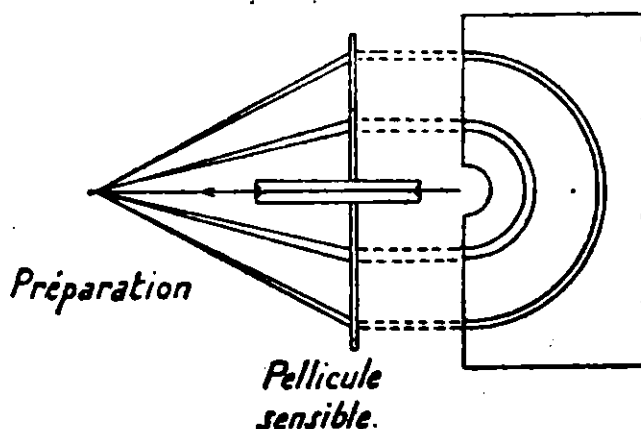
Or, l'importance que le travail cité plus haut nous avait conduit à attribuer aux phénomènes de diffusion dans le développement de la couche oxydée, laissait à supposer qu'il pouvait exister dans ses différents constituants des variations de concentration en phase homogène. Ces variations devaient pouvoir être mises en évidence par des mesures précises du paramètre d'un oxyde donné, aux différents niveaux. C'est pourquoi il nous a paru nécessaire de mettre au point une méthode d'examen aux rayons X qui permette de faire ces mesures sur la pellicule en place. J'ai apporté certaines modifications dans ce but à la méthode en retour avec étalon qui m'avait permis dans un travail antérieur (2) de déterminer avec une bonne précision le paramètre du protoxyde de fer. Je rappellerai au préalable son principe et ses propriétés.

1. — Principe et possibilités de la méthode en retour.

La précision des mesures des paramètres cristallins est très variable suivant les conditions dans lesquelles elles sont pratiquées. Si on opère avec des chambres de diffraction circulaires de diamètre 180/π mm, l'erreur relative est en général supérieure au millième. L'accroissement du diamètre de la chambre entraîne en principe un accroissement de la sensibilité, mais il n'améliore guère en fait les résultats, car il provoque en général un élargissement des raies qui accroît l'incertitude des pointes. L'emploi d'une substance étalon permet d'améliorer la fidélité mais il faut faire appel à la méthode de retour avec étalon pour avoir à la fois fidélité et sensibilité. Cette méthode est basée sur les principes suivants:

1° La sensibilité est d'autant plus grande que l'on s'adresse à des raies correspondant à des angles de réflexion plus voisins de 90°. On choisit donc pour une substance donnée un rayonnement dont la longueur d'onde donne une raie correspondante à moi s à a l d B gg de 75°.

2° La fidélité est assurée en superposant à chaque diagramme le diagramme d'une substance étalon donnant une raie aussi voisine que possible de la raie sur laquelle on se propose d'effectuer les mesures. Les corrections de contraction du film sensible, d'absorption et de réfraction du rayonnement à travers l'échantillon sont sensiblement compensées lorsqu'on fait le rapport des distances correspondant à ces deux raies. Cette compensation est d'autant plus parfaite que les deux raies sont plus voisines.



3° Pour tirer au mieux parti de ces avantages il est nécessaire de substituer à l'interprétation directe des diagrammes la mesure des distances sur leurs enregistrements microphotométriques agrandis. Lorsque le corps est bien cristallisé le doublet α_1, α_2 est nettement résolu et le pointé des maxima se fait avec une très grande précision.

On se sert pour la prise des clichés d'un banc d'examen à écartement réglable entre le film et la préparation (fig. 1). Le faisceau incident, de très faible ouverture, traverse le film plan sur lequel viennent s'enregistrer les raies extrêmes. La préparation se présente, lorsqu'il s'agit d'un métal, sous la forme d'une aiguille de 0,4 mm de diamètre à la surface de laquelle est répartie la poudre étalon. Cette aiguille est orientée à l'aide d'un dispositif de centrage et d'une lunette dont l'axe optique est confondu avec la direction du faisceau incident; elle est animée pendant toute la pose d'un lent mouvement de rotation.

Quelle est la précision que l'on peut attendre d'une telle méthode? La discussion complète des différentes causes d'erreur, compte tenu de l'effet compensateur de l'étalon, est incertaine par suite de la difficulté qu'il y a à apprécier un certain nombre d'entre elles. Il est plus instructif et plus sûr de faire dans chaque cas particulier la détermination expérimentale de la précision. Nous prendrons ici comme exemple la mesure du paramètre du fer. Cette mesure se fait dans les meilleures conditions avec le rayonnement $K\alpha$ du cobalt et un étalon d'argent pulvérulent ($\theta\text{ Fe} = 81^\circ, \theta\text{ Ag} = 78^\circ$). On a obtenu sur différents fils de fer pur de même origine quatre diagrammes dans les conditions expérimentales suivantes :

Diamètre de l'aiguille recouverte de substance étalon.....	0,4 mm
Distance de l'aiguille au film.....	50 mm
Diamètre du limiteur.....	0,6 mm
Rapport d'amplification du microphotomètre.....	4/1

Chaque diagramme a été enregistré un certain nombre de fois au microphotomètre de Moll et les valeurs obtenues portées dans le tableau suivant.

Diagramme	Enregistrement	Équidistance en $\text{\AA}$ des plans 310	Valeur moyenne pour chaque diagramme	Valeur correspondante de l'arête du cube a en $\text{\AA}$
1	1	0,904 68	0,904 66	2,860 78
	2	66		
	3	64		
2	1	0,904 56	0,904 57	2,860 51
	2	56		
	3	60		
3	1	0,904 59	0,904 50	2,860 30
	2	42		
	3	44		
	4	50		
4	5	56	0,904 58	2,860 54
	1	0,904 59		
	2	56		
	3	58		

Température : 20°C .

$K\alpha_1$ du cobalt

$\lambda = 1,78529 \text{ \AA}$

Chlorure de sodium

$\lambda = 5,62800 \text{ \AA}$

Il résulte de ces chiffres que l'écart maximum observé entre les différentes valeurs de a en prenant pour chaque diagramme la valeur moyenne de ses différents enregistrements microphotométriques, est de $0,0005 \text{ \AA}$ soit une incertitude de $\pm 0,00025 \text{ \AA}$. La méthode a donc une sensibilité suffisante dans ce cas particulier pour mettre en évidence sur a des variations de $0,001 \text{ \AA}$. Ce résultat ne peut être atteint que si le métal est dans un état de cristallisation tel que la résolution du doublet α_1, α_2 , soit satisfaisante, condition nécessaire pour avoir des pointés précis.

On peut se demander de plus si la valeur moyenne ainsi attribuée à a est une valeur exacte ou, en d'autres termes, si a est bien égal à $2,8605 \pm 0,00025 \text{ \AA}$. Cette question offre un intérêt secondaire pour une étude des phénomènes de solubilité en phase solide, étude dans laquelle il s'agit avant tout de suivre les petites variations d'un paramètre dont la valeur réelle n'a que peu d'importance. Néanmoins nous signalerons que la valeur que nous attribuons au paramètre du fer se situe très bien par rapport à celles des auteurs qui ont fait les déterminations les plus précises. Straumanis et levins en particulier, qui ont fait récemment un travail extrêmement soigné en vue d'établir les constantes cristallines d'un grand nombre de substances, ont obtenu pour le fer la valeur $2,8605 \pm 0,0003$, en partant de conventions identiques aux nôtres (3). L'accord qui existe entre ces deux résultats est excellent.

Signalons enfin que la méthode des diagrammes en retour avec étalon et d'un emploi très général comme en témoignent les travaux de Faivre et Michel (4) qui l'ont employé pour l'étude de l'oxyde de cadmium et ceux de Lacombe et Chaudron (5) dans le cas des alliages aluminium-magnésium.

II. — Mesure du paramètre de FeO dans les couches oxydées.

La détermination en place du paramètre des oxydes qui se forment par chauffage du fer en atmosphère oxydante semble devoir n'offrir aucune difficulté spéciale par la méthode des diagrammes en retour avec étalon. Il suffit en principe de remplacer l'aiguille métallique que l'on utilise dans les expériences habituelles par une plaquette de fer oxydé dont la surface est orientée perpendiculairement au faisceau incident. La surface est enduite d'un film de graisse amorphe et saupoudrée de substance étalon avec une épaisseur telle que la raie étalon possède sur le diagramme une intensité du même ordre de grandeur que celle de la raie étudiée. Mais dans la pratique une difficulté s'élève. Les couches oxydées qui se forment par recuit du fer pendant plusieurs heures à 800° ou 900° renferment très souvent des cristaux dont les dimensions moyennes sont telles qu'ils donnent naissance sur le diagramme à des taches distinctes; les cercles de Debye-Scherrer sont discontinus et les enregistrements microphotométriques présentent de ce fait des irrégularités qui nuisent à la qualité des résultats. Il n'est plus possible, comme dans le cas où l'on opère sur une aiguille, de rétablir même partiellement la continuité des raies en faisant tourner l'échantillon autour de son axe de révolution pendant toute la pose. Pour obvier à cet inconvénient on pourrait concevoir un dispositif qui permette de déplacer la plaquette en cours de l'exposition au rayonnement sans modifier la position de sa surface antérieure mais cette condition serait difficile à réaliser avec des pellicules oxydées dont la surface n'est pas toujours rigoureusement plane. Il nous a paru préférable de faire tourner le film autour du faisceau incident pendant la pose. Nous avons fait établir dans ce but (*) un banc de diffraction dont la disposition générale est la même que celle de l'appareil précédemment décrit, mais dans lequel le porte-film circulaire est animé d'un lent mouvement de rotation autour du faisceau incident. Ce mouvement a été réalisé avec toute la précision voulue en rendant le limitateur d'entrée solidaire du porte-film sur lequel il est centré. Dans ces conditions la rotation n'entraîne aucun élargissement des raies et l'on obtient des diagrammes dont la finesse ne le cède en rien aux meilleurs diagrammes obtenus sur film fixe avec rotation des préparations.

Nous avons examiné avec cet appareil la couche oxydée épaisse de $0,4$ à $0,5 \text{ mm}$ qui se forme à la surface du fer par chauffage de plusieurs heures au four électrique à 900° . Cette pellicule qui a été ramenée brusquement à la température ambiante est compacte et possède une cassure brillante. L'examen à l'analyse thermomagnétique et aux rayons X par la méthode habituelle (décollement du métal, pulvérisation, examen en chambre circulaire de petit diamètre) a montré qu'elle était presque exclusivement constituée par FeO. La détermination précise du paramètre a été faite avec le rayonnement $K\alpha$ du fer, relativement peu pénétrant; la raie 331 de FeO était comparée à la raie 440 de NaCl pris comme étalon. Nous avons déterminé la valeur du paramètre de FeO aux différents niveaux en faisant alterner les examens par rayons X et les polissages abrasifs.

1° Examen de la surface libre de la couche oxydée. L'arête du cube de FeO a pour valeur $a = 4,287 \pm 0,0003 \text{ \AA}$. Une raie supplémentaire qui doit être attribuée à Fe_2O_3 apparaît faiblement. Cette raie ne se retrouvera pas dans les autres diagrammes, ce qui montre que Fe_2O_3 est localisé dans la région superficielle en très faible proportion;

2° La couche oxydée est ramenée par abrasion d'une épaisseur de 0,5 mm. à 0,3 mm. Dans cette région on identifie exclusivement FeO avec un paramètre un peu plus grand que dans la couche superficielle : $a = 4,289 \text{ \AA}$ au lieu de $4,287 \text{ \AA}$;

3° La couche oxydée est ramenée par abrasion à 0,1 mm. Ce paramètre de FeO est ici nettement supérieur aux valeurs précédentes : $a = 4,301 \text{ \AA}$. En outre, on commence à apercevoir la raie 220 du fer par suite de la proximité du métal;

4° Si l'on pousse plus loin l'abrasion, la raie 220 du fer devient très intense et celle de FeO s'affaiblit. La précision des mesures diminue mais il ne semble pas que la valeur de a se modifie sensiblement.

En résumé, le paramètre de FeO s'accroît dans la pellicule d'oxydation au fur et à mesure qu'on se rapproche du métal de base; la variation totale qui est de $0,013 \text{ \AA}$ est très supérieure à la précision des mesures.

J'ai montré dans un travail exécuté il y a quelques années (2) qu'il existait une relation entre le paramètre a de FeO et sa teneur en fer. En présence d'un excès de fer a prend une valeur limite d'autant plus grande que la température est plus élevée (fig. 2); à 900° , cette valeur limite est égale à $4,301 \text{ \AA}$. Si l'on rapproche ces observations des chiffres qui viennent d'être indiqués, on en conclut que la teneur en fer de FeO est d'autant plus grande que l'oxyde est plus éloigné de la surface libre de la pellicule. Au voisinage du métal le paramètre prend la valeur $a = 4,301 \text{ \AA}$ égale à celle qui correspond à la saturation à la température de 900° .

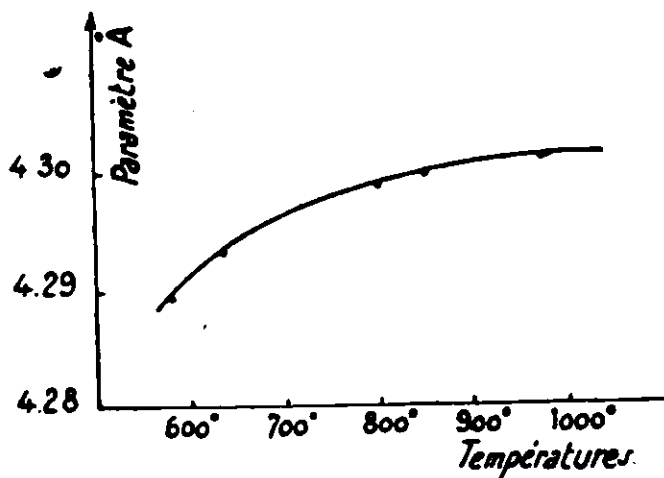


Fig. 2.

Lorsque les pellicules sont moins épaisses ($< 0,1 \text{ mm}$) on observe des valeurs intermédiaires du paramètre. Une pellicule de quelques centièmes de millimètres d'épaisseur formée par chauffage d'une plaquette de fer à 900° dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau dont la composition correspond au domaine de stabilité de FeO ($\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 1$) donne pour a la valeur $4,294 \text{ \AA}$ qui correspond à une teneur en fer intermédiaire.

On peut se demander quelle est la finesse de cette méthode d'exploration et en particulier quelle est l'épaisseur de la couche d'oxyde qui participe à la formation du diagramme. D'après les essais de transparence au rayonnement que nous avons tentés sur des pellicules d'épaisseurs décroissantes, il semble que la couche d'oxyde intéressée soit inférieure à $0,1 \text{ mm}$. Il faut en effet tenir compte du fait que l'on emploie un rayonnement mou ($K\alpha$ du fer : $\lambda = 1,914 \text{ \AA}$) et que les composés du fer ont un pouvoir absorbant relativement élevé vis à vis de ce rayonnement. La diffraction électronique permettrait une exploration en profondeur beaucoup plus fine, les quelques essais que nous avons faits dans ce sens ont pu nous en convaincre. Mais cette méthode ne permet de mesurer les paramètres qu'avec une précision assez faible lorsqu'on doit opérer par réflexion. Étant donné les variations relativement peu importantes du paramètre de FeO , il était nécessaire de sacrifier dans ce cas la finesse d'exploration à la précision des mesures d'angles.

Conclusions. — La méthode des diagrammes en retour avec étalon permet de faire des mesures très précises du paramètre superficiel sur de petits éléments de

surface, à condition d'opérer avec un rayonnement peu pénétrant et d'employer un banc de diffraction dans lequel le film sensible tourne autour du faisceau incident pendant la pose.

L'étude par cette méthode de la couche de protoxyde de fer formée par chauffage du fer à 900° en atmosphère oxydante montre une variation régulière de la teneur en fer en fonction de la distance à la surface sans que l'oxyde cesse d'être homogène. Il y a formation d'une solution solide de fer dans FeO qui est sensiblement saturée au voisinage de la surface métallique sous-jacente et dont la concentration diminue lorsqu'on s'en éloigne. Cette observation semble apporter une nouvelle preuve de l'existence d'un mouvement de diffusion du métal à travers la pellicule au cours de l'oxydation, mouvement que l'analyse thermomagnétique et l'analyse aux rayons X nous avaient révélé au cours du précédent travail (1).

(1) M^{me} A. MICHEL, MM. J. BÉNARD et G. CHAUDRON, *Bull. Soc. Chim. de France*, Thèse, Paris. — (2) J. BÉNARD, *C. R.*, 1937, 205, 912 et 1939. — (3) STRAUMANIS et IEVINS, *Präzisions-Bestimmung der Gitterkonstanten*, J. Springer, 1940. — (4) R. FAIVRE et A. MICHEL, *C. B.*, 1938, 207, 159. — (5) P. LACOMBE et G. CHAUDRON, *C. R.* 1938 207, 860.

N° 60. — Remarques sur les hydroxydes de cuivre et d'aluminium et sur la formule de l'hydroxyde cuivreux; par MM. Émile CARRIÈRE et Albert RAYNAUD (29.6.43).

L'hydroxyde d'aluminium donne un gel beaucoup plus volumineux que l'hydroxyde cuivrique et *a fortiori* que l'hydroxyde cuivreux.

L'hydroxyde d'aluminium se salifie, pour de très faibles acidités beaucoup plus rapidement que les hydroxydes cuivreux et cuivrique. L'hydroxyde cuivreux est peu oxydable, il est une fois 5 plus dense que l'hydroxyde cuivrique. Les propriétés de l'hydroxyde cuivreux s'interprètent en adoptant la formule HO-Cu-Cu-OH.

L'hydroxyde cuivreux a été obtenu par électrolyse du chlorure de sodium avec électrodes en cuivre; dans le but de l'utiliser à la concentration de 0,7 0/0, comme bouillie anticryptogamique, pour protéger la vigne et les arbres fruitiers. L'hydroxyde cuivreux ainsi engendré est rouge orangé.

La bouillie constituée par la dilution de l'hydroxyde cuivreux dans l'eau est très adhérente; elle tache les feuilles en rouge.

Faible oxydabilité de l'hydroxyde cuivreux.

On observe que l'hydroxyde cuivreux est peu oxydable. Les taches rouges persistent très longtemps sur les feuilles de vigne. On s'explique que l'oxyde cuivreux se rencontre dans la nature; c'est la cuprite.

L'oxydation de l'hydroxyde cuivreux est facilitée par addition d'un peu de carbonate de sodium. Du fait de l'alcalinité, de l'intervention de l'oxygène et de l'anhydride carbonique de l'air, il se forme très lentement du carbonate basique de cuivre bleu.

Les analyses de l'hydroxyde cuivreux abandonné à l'air, pendant une semaine, ont démontré que l'hydroxyde cuivreux ne s'oxydait pas sensiblement. La teneur en hydroxyde cuivreux est déterminée au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium par la méthode de Gabriel Bertrand.

Propriétés comparées des gels d'hydroxyde cuivreux, d'hydroxyde cuivrique et d'hydroxyde d'aluminium.

Les quantités de gels d'hydroxydes cuivrique et d'aluminium que l'on compare salifieraient une même quantité d'acide.

Le gel d'anhydroxyde cuivreux mis en suspension dans l'eau se rassemble environ trois fois plus vite que le gel d'hydroxyde cuivrique, pour une même quantité de cuivre et il occupe aussi un volume environ quatre fois plus faible lorsque le tassement est terminé.

Le poids d'eau correspondant au gel d'hydroxyde cuivrique, après un long tassement, est environ douze fois le poids de l'hydroxyde cuivrique, le poids d'eau correspondant au gel d'hydroxyde cuivreux n'est que trois fois le poids de l'hydroxyde cuivreux.

Le poids d'eau correspondant au gel d'alumine est environ soixante fois le poids de l'hydroxyde d'aluminium.

Le point de départ de ces expériences comparatives sur les gels, est la précipitation par le soude d'un hydroxyde cuivrique d'une solution de sulfate de cuivre.

à 2 0/0. Cette teneur en sulfate de cuivre est celle qui est généralement employée pour la préparation des bouillies anticryptogamiques.

Cette étude comparée des gels fait apparaître que le pouvoir adsorbant de l'hydroxyde d'aluminium est beaucoup plus considérable que ceux des hydroxydes cuivrique et cuivreux.

La vitesse de salification des hydroxydes cuivreux et cuivrique est du même ordre; mais pour un pH de 5,4 qui est celui que peut présenter la sève, d'après les renseignements qui nous ont été communiqués par M. Dulac, la vitesse de salification de l'hydroxyde d'aluminium est 100 fois plus grande que celle de l'hydroxyde cuivrique. Cette propriété du gel d'alumine, jointe à son grand pouvoir adsorbant, met en évidence l'intérêt que présente ce gel comme produit anticryptogamique, l'aluminium jouissant d'un pouvoir toxique important vis-à-vis du mildiou.

Densité des produits de dessiccation des hydroxydes cuivreux et cuivrique.

La dessiccation des hydroxydes cuivreux et cuivrique, durant 6 à 7 heures, dans l'étuve à 100° conduit à des mélanges d'hydroxydes et d'oxydes à 40 0/0 environ d'hydroxyde. Nous avons pris la densité de ces mélanges; nous avons trouvé des densités sensiblement constantes, soit 3,18, pour le mélange d'hydroxyde cuivrique et d'oxyde cuivrique et 4,67 pour le mélange d'hydroxyde cuivreux et d'oxyde cuivreux.

La densité des produits cuivreux est égale approximativement à une fois et demie celle des produits cuivriques. La comparaison de ces densités fait apparaître une condensation importante de l'hydroxyde et de l'oxyde cuivreux, par rapport à l'hydroxyde et à l'oxyde cuivriques.

Obtention des hydroxydes cuivreux et cuivrique par électrolyse.

L'hydroxyde cuivrique est obtenu par électrolyse en employant une solution de sulfate de sodium cristallisé ou de nitrate de sodium à 20 0/0 et des électrodes en cuivre. La distance des électrodes étant de 2 centimètres, la densité de courant anodique de 5 ampères par décimètre carré, la différence de potentiel aux électrodes est de 3 volts 2.

L'hydroxyde cuivreux est obtenu par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium à 20 0/0 avec électrodes en cuivre. La distance des électrodes étant de 2 centimètres, la densité de courant anodique de 5 ampères par décimètre carré, la différence de potentiel aux électrodes est de 2 volts 4 seulement.

La production de l'hydroxyde cuivreux correspond, en somme, à la réaction suivante :



La production de l'hydroxyde cuivrique pour une même quantité de cuivre mise en jeu, correspond à la réaction :



On se rend compte qu'il faut une plus grande quantité d'énergie pour produire l'hydroxyde cuivrique, que l'hydroxyde cuivreux, la quantité d'eau à décomposer étant double. Il se trouve que l'emploi du chlorure de sodium, d'une part, du nitrate de sodium ou du sulfate de sodium d'autre part, permet de réaliser les conditions pour l'obtention de l'un ou l'autre hydroxyde.

Interprétation des propriétés de l'hydroxyde cuivreux et des sels cuivreux.

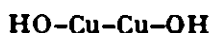
Les propriétés de l'hydroxyde cuivreux et des sels cuivreux peuvent être expliquées simplement en admettant que les dérivés cuivreux présentent le complexe -Cu-Cu-.

Cette hypothèse a déjà été faite, en ce qui concerne le chlorure cuivreux, comme conséquence des mesures de densités de vapeur, notamment par V. et C. Meyer (1) et par Biltz et V. Meyer (2). La formule attribuée est : Cl-Cu-Cu-Cl.

Dans l'électrolyse du chlorure de sodium avec électrodes en cuivre, il ne se forme exclusivement que du chlorure cuivreux, malgré la production du chlore à l'anode. En attribuant au chlorure cuivreux la formule Cl-Cu-Cu-Cl, on rend compte de la stabilité relative de ce corps, le cuivre étant bivalent.

L'existence du groupement -Cu-Cu- dans la formule de l'oxyde cuivreux Cu-Cu

L'hydroxyde cuivreux est, lui aussi, relativement stable; son oxydation est lente et difficile, il convient de le représenter par la formule :



Cette formule permet encore d'expliquer la densité élevée de l'hydroxyde cuivreux et sa rapidité de sédimentation comparées à la densité et à la vitesse de dépôt de l'hydroxyde cuivrique. Cette formule doublée s'accorde aussi avec la grande diminution d'adsorption de l'hydroxyde cuivreux par comparaison avec l'adsorption de l'hydroxyde cuivrique. Le groupement $-\text{Cu}-\text{Cu}-$ porte deux charges positives comme l'ion cuivrique bivalent, mais dans le cas de l'hydroxyde cuivreux la molécule a presque doublé de volume. De plus, le nombre de molécules d'hydroxyde cuivreux ne serait que la moitié du nombre de molécules d'hydroxyde cuivrique pour une même quantité de cuivre, dans l'hypothèse d'une formule doublée pour l'hydroxyde cuivreux.

La comparaison des densités des produits de dessiccation des hydroxydes cuivreux et cuivrique s'interprète aussi facilement en adoptant la formule doublée



pour l'hydroxyde cuivreux.

La formule doublée permet de rendre compte simplement des propriétés de l'hydroxyde cuivreux et des sels qui en dérivent.

(1) V. et C. MEYER, *Ber.*, 1879, **12**, 609, 1112, 1185 et 1292. — (2) BILTZ et V. MEYER, *Ber.*, 1889, **22**, 725.

N° 51. — Action du propanal sur l'éthylate de sodium. Édification d'un squelette pyranique; par J. DUCASSE (4.11.43).

Le phénomène de l'aldolisation en milieu alcalin s'arrête difficilement à l'aldol désiré. Il se forme également des composés huileux, plus ou moins condensés, appelés « résines » et qui diminuent le rendement cherché (B. GRIGNARD, 1910, 4-7, 638). J'ai pu, dans le cas du propanal, traité indifféremment par quelques alcoolates de sodium, indiquer les réactions qui se produisent et montrer que les « résines » sont vraisemblablement des mélanges d'isomères où domine un diène-diol de formule globale $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ qui, par déshydratation, donne un dihydropyrane substitué.

Le butanal paraît se comporter comme le propanal.

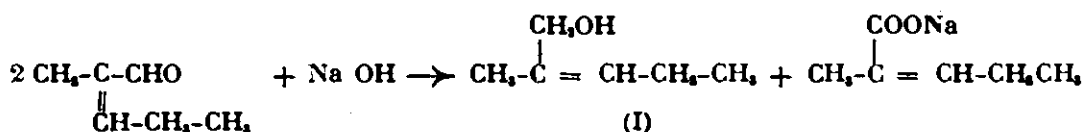
Action du propanal sur l'éthylate de sodium.

Les réactions qui se produisent sont les suivantes :

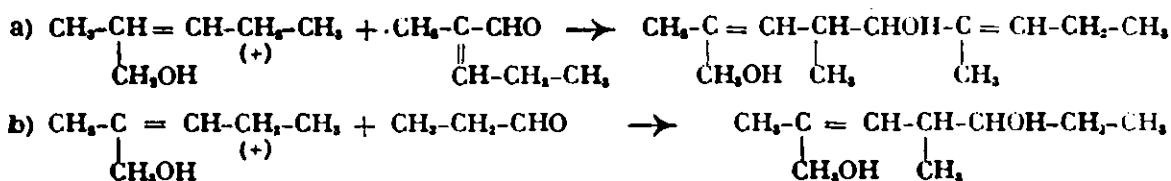
1° *Aldolisation et crotonisation* intéressant deux molécules :



2° *Réaction de Cannizaro* relative à l'aldéhyde acrylique ainsi formé :



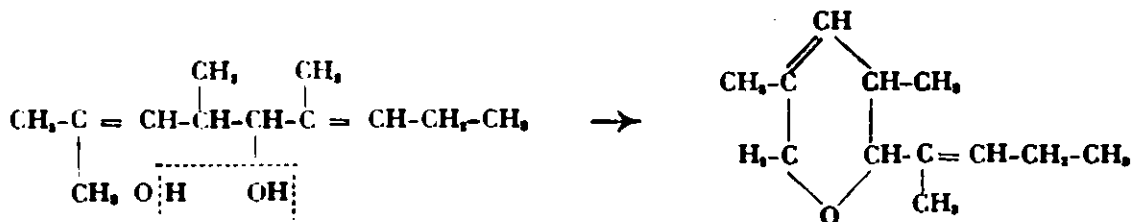
3° *Condensation du type aldolique.* — L'alcool α -éthylénique (I) ou son ester méthyl-éthylacrylique se condense par l'intermédiaire d'un de ses carbones méthylénique actif soit sur l'aldéhyde α -méthyl, β -éthyl acrylique, soit en moindre quantité sur le propanal initial d'après les deux schémas :



La réaction (b) est très faible par rapport à la réaction (a);

4° *Synthèse d'un dihydropyrane substitué.* — Nous avons déshydraté le diène-

diol précédemment isolé soit le diméthyl 4.6-méthylol 2-nonadiène 2.7 ol-5 suivant le schéma :



Le processus des réactions indiquées est conforme aux connaissances classiques sur l'aldolisation, la crotonisation et la réaction de Cannizaro.

J'y ai ajouté une idée nouvelle : celle de synthèse du type aldolique étendue à la condensation d'un aldéhyde éthylénique ou non et d'un alcool éthylénique.

Historique. — L'idée que je viens d'indiquer se trouve vérifiée également par des résultats expérimentaux contenus dans un mémoire de Lenz (*Monatsh.*, 24, 155).

Cet auteur a étudié l'action d'une solution alcoolique de potasse sur l'aldéhyde α -méthyl, β -éthyl acrylique.

Il isole une substance cristallisée fondant à $89^{\circ},5$ à laquelle il attribue la formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_1$. Il prouve que cette substance est un diène-diol, il précise l'existence d'une fonction facilement acétylable, la deuxième ne s'acétylant qu'en tube scellé.

Un dosage de brome lui permet d'établir les deux doubles liaisons.

Mais cet auteur ne peut conclure à l'existence du diméthyl-4.6, méthylol-2, nonadiène-2.7-ol-5, car il ne retient pas la formation d'un alcool éthylénique dans la réaction de Cannizaro qu'il a cependant réalisée.

Poursuivant son étude sur le diol-diène de formule globale $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_1$, Lenz obtient par déshydratation de cette substance un liquide bouillant à $115^{\circ}\text{--}117^{\circ}$ sous 30 mm, ayant l'odeur du camphre et lui attribue la formule globale $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$.

C'est cette substance que nous pensons être un dihydropyrane substitué.

Comme je l'indique au cours de ce travail, j'ai retrouvé les deux composés isolés par Lenz de formules globales $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_1$ et $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$. Mes analyses et constantes relatives à ces deux composés coïncident parfaitement avec les résultats de Lenz.

J'ai donc pu, en passant du propanol et non de l'aldéhyde α -méthyl, β -éthyl acrylique établir un processus réactionnel assez complexe et indiquer la structure des substances obtenues.

De ce fait, l'aldolisation qui est en général bien étudiée pour les produits de condensation primaires et dont les produits lourds de la condensation étaient restés dans l'oubli, se trouve éclairée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Ayant préparé l'éthylate ou le méthylate de sodium aussi concentrés que possible :

Alcool.....	150 g
Sodium.....	15 g

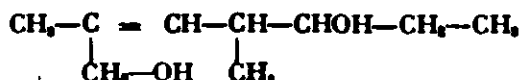
et ce mélange étant à l'ébullition, y verser l'aldéhyde propylique (100 g) goutte à goutte. La réaction est très vive, l'ébullition se maintient pendant la condensation, le mélange vire au rouge foncé. Maintenir l'ébullition pendant 1 heure.

Introduire de l'eau dans le mélange et extraire à l'éther. La solution étherée est séchée, l'éther évaporé, on obtient 50 g d'un produit visqueux. Cette huile est soumise à la distillation fractionnée sous pression réduite, on obtient ainsi sous 16 mm de pression :

1^{re} fraction. — 5 à 6 g d'un liquide odorant

$$\text{Eb}_{16} = 104\text{--}105^{\circ}; \quad n_D^{25} = 1,4750; \quad d_4^{25} = 0,902$$

c'est le pentène 2-méthylol-2. oxy 5-méthyl-4 de formule :



Analyse :

Trouvé C 68,38 Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$: C 68,85

Spectre Raman : 366 (tf); 413 (tf); 444 (tf); 467 (tf); 493 (tf); 519 (tf); 645 (tf); 696 (tf); 1022 (f); 1044 (f); 1147 (f); 1192 (f); 1234 (f); 1300 (f); 1381 (aF); 1453 (aF); 1576 (aF); 1612 (F); 1649 (F); 1672 (F)

Il présente deux fortes raies : 1649 et 1672 relatives aux raies éthyléniques des isomères *cis* et *trans*.

2° *fraction*. — Ce liquide parfois cristallise spontanément, parfois reste en surfusion. Pour amorcer sa cristallisation il suffit de la traiter par l'éther de pétrole. Le composé cristallisé (10 g) ainsi obtenu très soluble dans l'alcool, beaucoup moins dans la benzine cristallise parfaitement bien dans ce solvant après dissolution à chaud. Il fond à 89°-90°. Ce composé a le même point de fusion que celui isolé par Lenz dans l'action de la potasse alcoolique sur l'aldéhyde α -méthyl, β -éthyl acrylique, fondant à 89°,5 et auquel il attribue la formule $C_{11}H_{12}O_1$.

Analyses :

Trouvé C 72,40; Calculé pour $C_{11}H_{12}O_1$: C 72,72
 Trouvé H 11,30 Calculé H 11,11

Dosage de OH (Zéréwitinoff) :

Trouvé : 17,30 Calculé : 17,17

Cryoscopie : dans le benzène. $M = 209$; — 184.
 dans le camphre. $M = 220$.

Voici les constantes et analyses données par Lenz :

Eb_{11} : 165°; $F = 89^{\circ},5$. — Cryoscopie dans l'aniline : $M = 200$; dans l'acide acétique : $M = 198,59, 180,75, 186,06$.

Analyse :

Trouvé C 72,7 Calculé pour $C_{11}H_{12}O_1$: 72,65
 Trouvé H 11,03 Calculé 11,21

Dosage de brome :

Trouvé 60,21 Calculé pour 4 atomes : 61,73

Ces résultats concordent avec ceux que j'ai indiqués.

Je puis conclure à l'existence du nonadiène-2.7, méthylol 2-oxy-5, diméthyl-4.6.

Déshydratation du : nonadiène-2.7-méthylol-2-oxy-5-diméthyl-4.6.

Edification du squelette pyranique.

En traitant à l'ébullition pendant 4 heures le composé cristallisé $C_{11}H_{12}O_1$ par l'acide sulfurique (200 g à 25 0/0) nous avons obtenu une huile à odeur camphrée. Cette huile qui surnage, lavée, extraite à l'éther et distillée sous pression réduite passe presque exclusivement à 103°-105° sous 16 mm.

Voici ses constantes après rectification :

Analyse :

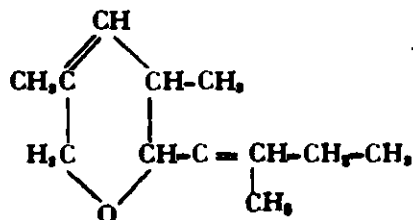
Trouvé C 80,15 Calculé pour $C_{11}H_{12}O$: C 79,91
 Trouvé H 11,23 Calculé C 11,21

Spectre Raman : 358 (f); 391 (f); 448 (f); 496 (f); 523 (AF); 549 (TF); 576 (TF); 647 (f); 710 (f); 757 (f); 802 (f); 845 (bande); 884 (AF); 902 (f); 958 (f); 1125 (f); 1375 (F); 1446 (TF); 1552 (TF); 1617 (AF); 1655 (F); 1660 (F); 1677 (F).

Il présente deux fortes raies éthyléniques 1655 et 1677 correspondant aux isomères *cis* et *trans*.

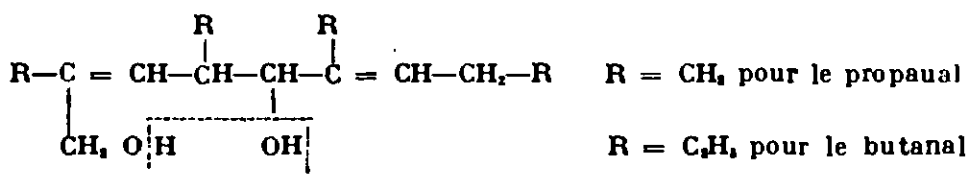
Il présente en outre une très forte raie en 1552.

Cette substance paraît être un dihydropyrane substitué de formule :



Conclusion. — L'action de l'éthylate de sodium en excès sur le propanal détermine la formation de l'aldéhyde α -méthyl, β -éthyl acrylique.

Cet aldéhyde non isolable dans le milieu réactionnel subit la réaction de Cannizzaro. L'alcool éthylénique qui en dérive est très actif et se condense à son tour suivant le type aldolique sur l'aldéhyde éthylénique qui lui a donné naissance.



très facilement déshydratable.

Le produit de cette déshydratation est un dihydropyrane substitué, si comme il est naturel de le penser, les deux groupes oxhydriles interviennent.

Ce schéma réactionnel doit s'étendre dans les mêmes conditions aux homologues supérieurs du propenal, comme un essai préliminaire sur le butanal nous l'a déjà indiqué.

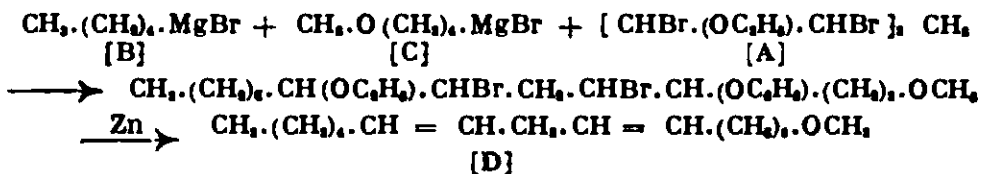
(École Normale supérieure. Laboratoire de Chimie.)

**N° 52. — Synthèse totale de l'acide linoléique;
[par Pierre RAUDART (28.10.43).]**

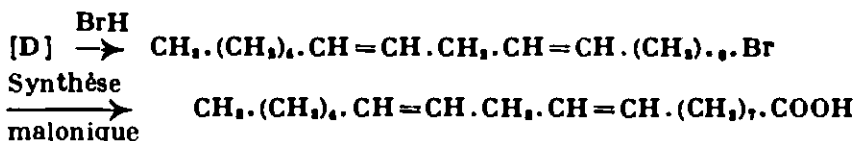
En condensant successivement avec le diéthoxy-1.5 tétrabromo-1.2.4.5 pentane, dérivé du glutaraldéhyde; les magnésiens du bromo-1 pentane et du méthoxy-1 bromo-6 hexane, et en réduisant par le zinc dans l'alcool *n*-butylique le produit brut obtenu, nous avons préparé à côté des dérivés symétriques, un éther diéthylénique: méthoxy-1 hexadécadiène-7.10. Celui-ci, désalcoylé et transformé en ester halogéné, conduisait par une synthèse malonique, à l'acide Δ 9: 10 12: 13 octadécadiénoïque.

Cet acide a été identifié avec l'acide naturel préalablement élaïdinisé par le sélénium (tétrabromure F. 77°-78°). Il s'agit donc d'un stéréoisomère de l'acide naturel.

La meilleure méthode de synthèse des oléfines est actuellement celle de Dyskra, Lewis et Boord (1): action des magnésiens sur les éthers α-β dibromés préparés à partir des aldéhydes; puis réduction par le zinc du produit obtenu. Cette méthode a été largement utilisée et étendue (2) (3) (4). Ainsi, Noller et Bannerot (5) ont effectué une synthèse de l'acide oléique. Récemment, nous-mêmes (6), avons synthétisé ce même acide d'une manière un peu différente, en passant par un éther éthylénique (à partir du méthoxy-1 bromo-6 hexane et de l'éthoxy-1 dibromo-1.2 décane). Nous avons songé qu'en faisant agir successivement sur le diéthoxy-1.5 tétrabromo-1.2.4.5 pentane [A], dérivé du glutaraldéhyde, le magnésien du bromo-1 pentane [B] et celui du méthoxy-1 bromo-6 hexane [C], on pourrait arriver à un éther diéthylénique: méthoxy-1 hexadécadiène-7.10 [D], suivant les réactions schématiques suivantes:



Bien entendu, à côté du dérivé mixte [D] devaient se former des dérivés symétriques résultant de l'action de deux molécules de [B] ou de [C] sur une même molécule de [A]. [D] transformé en ester bromhydrique par BrH après « blocage » des doubles liaisons par Br conduit à l'acide linoléique par une synthèse malonique:



La difficulté résidait donc dans l'obtention du glutaraldéhyde, corps difficilement accessible et très peu étudié et de son dérivé [A]. Un produit de départ de préparation aisée est la dioxime; grâce notamment à l'excellente méthode de Shaw (7): la réduction partielle de la pyridine donne la 1.4-dihydropyridine dont le noyau s'ouvre sous l'influence de l'hydroxylamine en donnant la glutardialdoxime. De cette dernière, nous avons essayé de libérer l'aldéhyde par action des vapeurs nitreuses (méthode de Harries (8) pour la succinaldéhyde); nous n'avons obtenu que des rendements insignifiants. Tous nos essais en vue d'obtenir intermédiaire-ment le glutaraldéhyde nous ont conduit à des échecs à peu près complets. Nous avons alors mis au point une méthode où le passage s'effectue presque directement

acétique, traitée par le nitrite d'éthyle fournit l'aldéhyde que l'on traite immédiatement sans l'isoler par un excès d'alcool, suivant une technique déterminée, afin d'obtenir l'acétal. Celui-ci, avec PCl_5 , donne le diéthoxy dichloro-1.5 pentane, qui bromé donne [A]. Ces deux corps sont très instables : le premier distille avec décomposition notable, le second ne peut être distillé.

L'éther halogéné [C] s'obtient par la méthode de Dionneau (9) à partir du dibromo-1.6 hexane, lui-même préparé par réduction de l'adipate de méthyle et action de BrH sur l'hexane diol obtenu (10).

Le bromo-1 pentane [B] s'obtient aisément à partir du bromure de butyle normal et de l'éther chlorométhylrique donnant l'éther méthyl-pentylique, puis saturation par HBr de ce dernier.

L'acide linoléique de synthèse n'a pu être identifié directement avec le produit naturel (F. du tétrabromure $113^\circ\text{--}114^\circ$). L'acide de synthèse donnait, à côté d'une grande quantité de bromures huileux, un bromure cristallisé, fondant à $77^\circ\text{--}78^\circ$, que nous avons identifié avec le tétrabromure de l'acide naturel, élaïdinisé par le sélénium suivant la méthode de Kass et Burr (11). Il y a donc lieu d'admettre qu'il s'agit d'un stéréoisomère de l'acide naturel et qu'ils possèdent bien tous deux la formule $\Delta 9:10\ 12:13$ octadécadiénoïque.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Bromo-1 pentane [B]. — Le magnésien de 150 g de bromure de *n*-butyle traité par 87 g d'éther chlorométhylrique en solution étherée donne, après les traitements d'usage, 73 g de méthoxy-1 pentane ($E_{\text{b}} = 100^\circ\text{--}102^\circ$). Ce dernier saturé par BrH sec à $80^\circ\text{--}100^\circ$ donne 88 g de [B] ($E_{\text{b}} = 122^\circ\text{--}124^\circ$) $n_D^{20} = 1,4290$, $d_4^{25} = 1,1552$.

Dibromo-1.6 hexane. — 100 g d'adipate de méthyle dans 2 l d'éthanol rigoureusement anhydre, réduits par 150 g de Na, donnent suivant la technique de Müller et Sauerwald (10), 40 g d'hexane diol ($E_{\text{b}} = 121^\circ\text{--}124^\circ$) qui traité par BrH sec suivant la technique des mêmes auteurs donne le dibromo-1.6 hexane ($E_{\text{b}} = 77^\circ\text{--}80^\circ$) avec un rendement de 75 0/0 environ.

Méthoxy-1 bromo-6 hexane [C]. — Le précédent est traité par la quantité théorique de méthylate de Na dans le méthanol et l'éther absolus (9). Après repos de 6 à 7 jours, la réaction est complète, sans qu'il soit nécessaire de l'achever par chauffage ; le produit séparé est fractionné avec soins par plusieurs distillations ($E_{\text{b}} = 105^\circ\text{--}107^\circ$). Les produits de tête (diméthoxy-1.6 hexane) et de queue (dibromo-1.6 hexane) rentrent dans le cycle de la préparation après transformation des premiers en dibromohexane. Le rendement global atteint 80 0/0. Il est aisé d'obtenir ce produit pur à la condition d'opérer sur d'assez grandes quantités. $n_D^{25} = 1,4469$, $d_4^{25} = 1,1887$.

Glutaraldoxime (Méthode de B. D. Shaw (7)). — 160 g de pyridine dans 700 cm³ d'éthanol anhydre bouillant sont réduits par 46 g de Na. Le mélange est traité par 70 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 100 cm³ de ClH concentré, puis porté 2 h à l'ébullition. Après refroidissement, élimination de ClNa par filtration, concentration, l'oxime cristallise lentement (plusieurs jours). Rendement : 50 à 60 g. L'excès de pyridine est presque quantitativement récupérable dans le distillat et la liqueur mère.

Tétraéthylacétal du glutaraldéhyde. — A 50 cm³ d'alcool à 95 0/0 et 5 cm³ d'acide acétique agités mécaniquement, 180 g d'oxime et 240 g de nitrite d'éthyle sont ajoutés progressivement et alternativement. La température étant maintenue aux environs de 0° . Lorsque tout dégagement de N_2O a cessé, et toute parcelle d'oxime disparu, 100 g d'éthanol à 3 0/0 de ClH , puis 40 g de Cl_2Ca anhydre sont ajoutés lentement en maintenant l'agitation et la température. Le mélange est maintenu 5 h à 0° , puis 48 h à la température ordinaire. L'acétal est extrait à l'éther de pétrole et rectifié ($E_{\text{b}} = 97^\circ\text{--}100^\circ$). Rendement : 175 g, $n_D^{25} = 1,4232$, $d_4^{25} = 0,9009$.

Diéthoxy-1.5 tétrabromo-1.2.4.5 pentane [A]. — Le précédent est traité lentement à $30^\circ\text{--}40^\circ$ sous agitation par 290 g de PCl_5 . $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ et POCl_3 sont chassés dans le vide et le résidu distillé ($E_{\text{b}} = 90^\circ\text{--}100^\circ$ avec décomposition partielle). Les 118 g obtenus sont bromés à 0° par 165 g de Br . Le produit, traité dans le vide par un courant de CO , pour éliminer les dernières traces de ClH est utilisé immédiatement sans autre purification (240 g).

Méthoxy-1 hexadécadiène-7.10 [D]. — Au précédent dissout dans 300 cm³ d'éther et maintenu à $-5^\circ\text{--}0^\circ$, est ajouté le magnésien de 78 g de [B] dans 200 cm³ d'éther puis celui de 120 g de [C] dans 300 cm³ d'éther. Le produit est repris par le mélange glace-acide acétique. Après élimination de l'éther, le résidu brut (260 g), dissout dans 350 cm³ d'alcool *n*-butylique, est porté à l'ébullition pendant 6 h en présence de 100 g de Zn pulvérisé. Après reprise par l'eau acidulée et élimination du butanol, le produit est soumis à 3 rectifications. La fraction finale : 11 g ($E_{\text{b}} : 144^\circ\text{--}147^\circ$) a les caractéristiques suivantes : indice d'iode (Rosenmund Kuhnhen) 164, indice

de méthoxyle (Zeisel) 10,5 0/0. Valeurs théoriques pour $\text{CH}_3\text{O C}_{10}\text{H}_{18}$ (=), : IJ : 201,5 indice de méthoxyle : 12,3. Le produit est donc assez impur.

Les caractéristiques des fractions de tête et de queue montrent qu'elles contiennent les dérivés symétriques : pentadécadiène-6-9 et diméthoxy-1.17 heptadécadiène-7.10.

Bromo-1 hezadécadiène-7.10. — 9 g du précédent sont bromés dans l'éther à 0°, puis traités à 100°-130° par BrH sec jusqu'à saturation. Le produit obtenu est dissout dans 20 cm³ d'éthanol et débromé lentement par 15 g de Zn. Après reprise par l'eau, extraction à l'éther et rectification, 8 g sont obtenus ($E_{\text{D}} = 136^\circ\text{-}140^\circ$) Br 0/0 23,8, calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Br}$: 26,6 0/0.

Acide linoléique. — Le précédent est transformé en dérivé iodé par INa dans l'acétone, et celui-ci ajouté à 10 cm³ d'alcool *n*-butylique, dans lequel ont réagi préalablement 1,5 g de Na et 20 g de malonate d'éthyle. Après ébullition de 4 h. et après les traitements d'usage, le produit brut est saponifié par HKO alcoolique et décarboxylé dans le vide. Les produits neutres sont extraits et l'acide rectifié 2 fois : 3,2 g ($E_{\text{D}} = 179^\circ\text{-}183^\circ$) ind. de neutral = 192,5; indice d'iode = 152 (calculé : $\text{IN} = 200$, $\text{IJ} = 181,5$) 2 g d'acide, bromés dans l'éther de pétrole ont donné 0,35 g de bromures cristallisés ($F = 77^\circ\text{-}78^\circ$). Br 0/0 : 53,1, calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Br}_2$: 53,4 0/0.

Elaidinisation de l'acide naturel. — Du linoléate de méthyle pur est chauffé pendant 6 h à 210° dans une atmosphère de CO_2 en présence de 0,5 0/0 de sélénium. Après rectification et saponification, l'acide libéré, bromé dans l'éther de pétrole donne 25 0/0 de tétrabromures solides qui, recristallisés, fondent à 77°-78° purs ou mélangés avec le produit de synthèse.

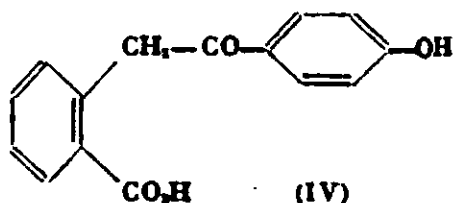
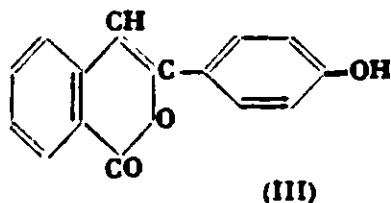
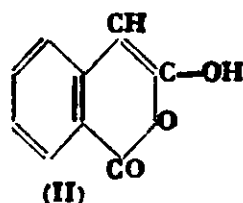
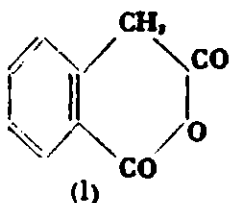
(1) DYSKEA, LEWIS et BOORD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3396. — (2) SHREMAKER et BOORD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1505. — (3) SODAY et BOORD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 3293. — (4) WIBAUT et GITSELS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940 **59**, 947. — (5) NOLLER et BANNEROT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1563. — (6) BAUDART, *C. R.*, octobre 1943. — (7) SHAW, *J. Chem. Soc.*, 1924, **125**, 3041; 1925, **127**, 215; 1937, 300. — (8) HARRIES *Ber.*, 1901, **34**, 1488; 1902, **35**, 1183; 1906, **39**, 8670. — (9) DIONNEAU, *C. B.*, 1907, **144**, 127. — (10) MULLER et SAUERWALD, *Sitzungsberichte Wien*, 1927, **136**, 521. — (11) KASS et BURR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1063.

(Institut Technique supérieur de la
Chambre de Commerce de Mar-
seille, Ecole de Chimie.)

N° 53. — Condensation de l'anhydride homophthalique avec les phénols; par BUU-HOI (10.9.43).

L'auteur montre, par de nombreux exemples, que l'anhydride homophthalique se condense avec les phénols en présence de déshydratants pour engendrer des 3-hydroxyaryl-isocoumarines. Ces derniers corps peuvent s'hydrater par les alcalis en acides β -désoxybenzoïne- α -carboniques hydroxylés.

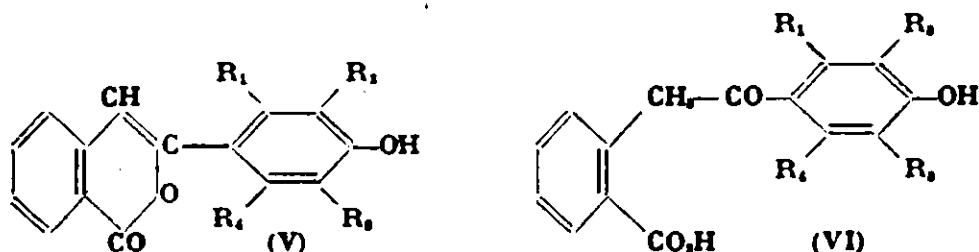
Il y a déjà quelque temps (1), j'avais montré que l'anhydride homophthalique (I), chauffé avec le phénol en présence de chlorures métalliques (Cl_2Sn , Cl_2Zn , etc...) à température élevée, fournit comme produit principal de réaction le corps (III), qui est la 3[*p*-hydroxyphényl]-isocoumarine; dans cette condensation, il semble



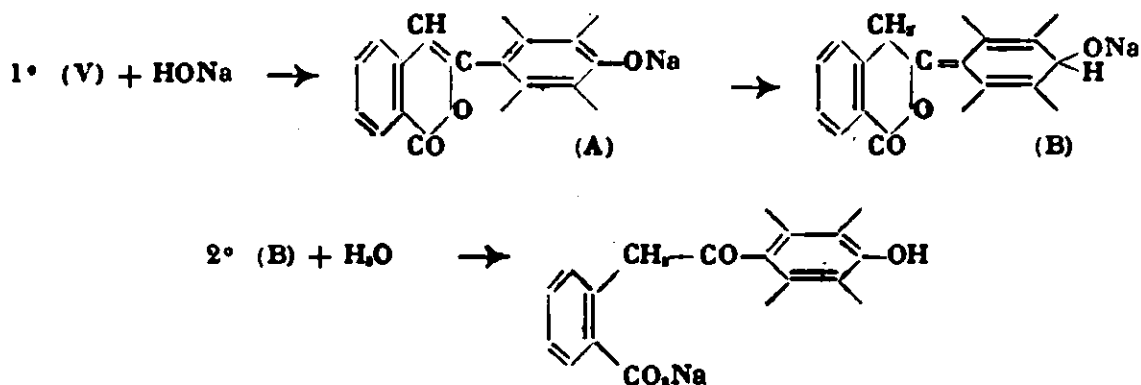
ainsi que l'anhydride homophthalique réagit sous la forme tautomérique (II) 3-hydroxyisocoumarinique. Le corps de formule (III) présente des propriétés chimiques intéressantes : il s'hydrolise facilement par dissolution dans les alcalis

caustiques en acide 4'-hydroxy- β -désoxybenzoïne-*o*-carbonique (IV); en outre, il manifeste au point de vue physiologique des propriétés irritantes sur l'intestin, et agit ainsi comme purgatif drastique (2).

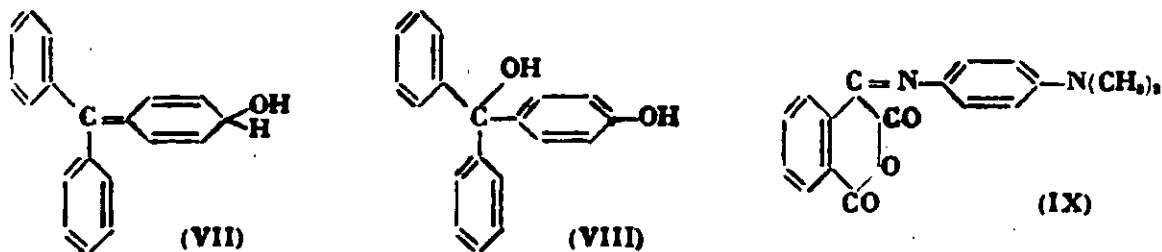
Le présent travail a pour but de faire connaître d'autres composés appartenant à la même famille que le corps (III). J'ai pu, en effet, constater que la réaction de l'anhydride homophthalique avec les substances phénoliques les plus diverses s'effectue de la même manière qu'avec le phénol lui-même. Comme déshydratant,



on a intérêt à se servir du chlorure stannique; on obtient ainsi toute une série de composés de formule générale (V), ayant à peu près les mêmes propriétés physiques, chimiques et physiologiques que la substance mère (III). En particulier, ils se dissolvent dans la soude aqueuse en donnant des solutions fortement colorées en jaune: cette coloration disparaît d'ailleurs très rapidement, surtout si l'on chauffe légèrement la solution. Si l'on acidifie alors cette dernière au moyen d'un acide minéral dilué, il se précipite l'acide β -désoxybenzoïne-*o*-carbonique hydroxylé correspondant (VI). Comment peut-on rendre compte de ce phénomène de coloration? Il me semble qu'on pourrait admettre peut-être la suite des réactions suivantes:



Ce serait ainsi le composé (B) auquel il faut attribuer la coloration jaune intense. Cette explication présente l'avantage de rapprocher le cas envisagé ici de la desmotropie des oxytriaryl-carbinols: ces derniers corps, on le sait, possèdent une forme incolore, et une forme jaune laquelle, selon Gomberg et ses collaborateurs, doit être représentée par la formule quinonique (VII); la forme incolore est représentée selon les mêmes auteurs par la formule (VIII).

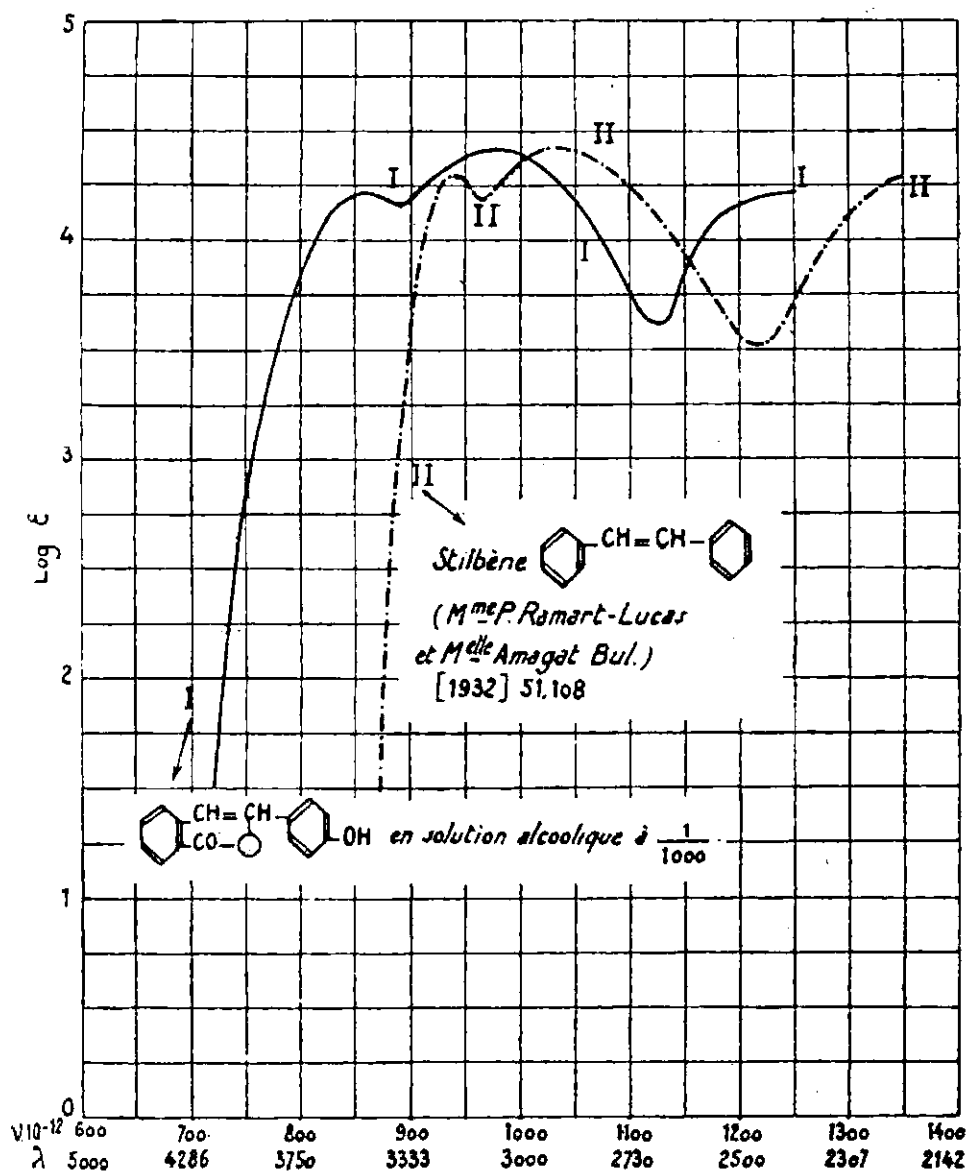


Comme on le voit, l'analogie avec la formule (B) est évidente.

Quant aux spectres d'absorption des composés (V) dans l'ultra-violet, ils manifestent une très grande analogie avec celui du chromophore fondamental correspondant qui est le stilbène. La figure ci-jointe montre que le corps (III) possède 2 bandes d'absorption principales tout comme le stilbène; seule la position de ces bandes est déplacée vers les grandes longueurs d'onde par la présence de l'oxydryle en para. L'addition d'alcali change complètement l'absorption; malheureusement, le spectre de la solution alcaline jaune n'a pu être déterminé avec précision en raison de la rapidité avec laquelle il évolue. Signalons seulement qu'il n'est pas sans analogie avec celui de la solution alcaline d'anhydride homophthalique (3).

Au cours des cond... s que 'ai étudiées, 'ai remarqué la formati... on

même temps que les isocoumarines, de traces d'homophtaléines donnant des solutions fortement colorées avec les alcalis aqueux. Lorsque l'on prend comme phénol la résorcine, l'impureté correspondante est douée d'une fluorescence verte intense en milieu alcalin : c'est sans doute l'« homofluorescéine ». Malheureusement, ces produits secondaires de réaction ne sont pas isolables à l'état de pureté. Notons à ce propos que Wislicenus (4) avait déjà pu observer depuis bien longtemps la formation d'une substance présentant une belle fluorescence verte en solution alcaline lorsque l'on chauffe un mélange d'anhydride homophtalique, de résorcine et d'acide sulfurique concentré. Il est à remarquer que la condensation de l'anhydride homophtalique avec les phénols en présence d'acide sulfurique concentré conduit directement aux acides hydroxy-désoxybenzoïne-o-carboniques, pourvu que la température de réaction ne soit pas trop élevée,



En conclusion, les réactions de condensation de l'anhydride homophtalique avec les phénols en présence de chlorures métalliques à chaud mettent en jeu presque uniquement la forme énolique (II) de cet anhydride, et il en résulte aisément des 3-hydroxyaryl-isocoumarines, famille de corps non étudiée jusqu'ici. Des essais bactériologiques montrent que ces derniers composés ne semblent pas posséder de propriétés bactéricides intéressantes. Par contre, absorbés par le tube digestif ils ont une action irritante et drastique tout comme le premier terme (III) de la série.

Que l'anhydride homophtalique soit extrêmement réactif sous sa forme énolique, cela se constate avec la plus grande netteté dans l'action de la *p*-nitro-sodiméthylaniline. Alors que les substances possédant des méthylènes réactifs (cyanure de benzyle, acénaphthénone, etc...) ne réagissent avec ce réactif qu'en présence de catalyseurs (soude caustique, par ex.), l'anhydride homophtalique se combine à froid avec lui en l'absence de tout catalyseur pour donner naissance à la *p*-dimé-

thylamino-anile de l'anhydride phtalonique (IX). M. André Meyer (5) a signalé, il y a plus de 11 ans, que (I) est susceptible de donner des azométhines avec les dérivés nitrosés des amines aromatiques, sans avoir donné, ni alors, ni depuis, de renseignements précis sur les substances ainsi obtenues. En tout cas, ce qui me semble surtout intéressant dans cette réaction de (I) avec la *p*-nitrosodiméthylaniline, c'est qu'elle s'effectue sans catalyseur. Une autre réaction intéressante de (I) à ce point de vue est son oxydation facile par SeO_2 , sur laquelle je reviendrai dans une étude générale des réactions d'oxydation par ce dernier corps.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Condensation de l'anhydride homophthalique avec l'orthocrésol.

3,50 g de (I) sont chauffés avec 10 g de chlorure stannique et 6 g (ce qui représente un grand excès) d'orthocrésol vers 120° au bain d'huile. On constate un abondant dégagement de gaz chlorhydrique, qui a cessé complètement au bout d'une demi-heure environ. On laisse refroidir, verse le mélange dans de l'eau acidulée par ClH , et obtient ainsi une masse rougeâtre solide, qu'on triture à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec de l'eau bouillante qui dissout le crésol en excès. Après plusieurs cristallisations dans un mélange d'éther et d'acétate de méthyle, le produit se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques très faiblement jaunâtres, soyeuses, F. 232° , se dissolvant dans les solutions aqueuses d'alcalis caustiques avec une coloration jaune intense mais fugace. Rendement: 2,50 g.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (252): calculé C 76,19 H 4,76
trouvé 76,15 4,87

C'est donc la (3'-méthyl-4'-hydroxy-phényl)-3-isocoumarine (formule (V) avec: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$, et $\text{R}_4 = \text{CH}_3$). Les solutions alcalines décolorées précipitent par addition d'acide chlorhydrique dilué, l'acide (3'-méthyl-4'-hydroxy)- β -désoxybenzoïne-o-carbonique (formule (VI) avec: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ et $\text{R}_4 = \text{CH}_3$). Ce sont, après cristallisation de l'alcool dilué, des aiguilles incolores fondant vers 212° en se déshydratant; les solutions dans l'acide sulfurique pur sont fortement colorées en jaune. Le rendement est sensiblement quantitatif.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (270): calculé C 71,11 H 5,18
trouvé 70,91 5,32

II. — Condensation de (I) avec le mëlacrésol.

Le mode opératoire ainsi que les proportions de substances sont identiques au cas précédent. Après des cristallisations répétées du produit de la réaction dans l'éther additionné d'acétate de méthyle, on obtient des aiguilles prismatiques très légèrement jaunâtres, fondant vers 216° . Le rendement est excellent en (2'-méthyl-4'-hydroxy-phényl)-3-isocoumarine (formule (V) avec: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ et $\text{R}_4 = \text{CH}_3$). Coloration jaune vif avec la soude aqueuse.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (252): calculé C 76,19 H 4,76
trouvé 76,36 4,99

Par un traitement alcalin identique à celui de l'exemple précédent, on isole quantitativement l'acide-(2'-méthyl-4'-hydroxy)- β -désocybenzoïne-o-carbonique (formule (VI) avec: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ et $\text{R}_4 = \text{CH}_3$), cristallisant de l'alcool dilué sous forme d'aiguilles incolores F. 163° ; halochromie jaune avec SO_3H pur.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (270): calculé C 71,11 H 5,18
trouvé 70,77 5,29

III. — Condensation de (I) avec le xylénol-1.3.5.

La technique de condensation est la même, sauf que dans le cas présent, on chasse le xylénol en excès par entraînement à la vapeur d'eau. La (2'.6'-diméthyl-4'-hydroxy-phényl)-3-isocoumarine (formule (V) avec: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ et $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{CH}_3$) cristallise de l'alcool à 96° sous forme de cristaux brillants, sensiblement incolores, fondant vers 188° . Coloration jaune intense avec la soude aqueuse; bons rendements.

L'hydrolyse alcaline fournit l'acide (2'-6'-diméthyl-4'-hydroxy)- β -désoxybenzoïne-o-carbonique (formule (VI) avec $R_1 = R_2 = H$ et $R_3 = R_4 = CH_3$), cristallisant de l'acide acétique glacial sous la forme d'aiguilles brillantes, fondant à 160°. Halochromie jaune avec SO_3H_2 .

$C_{17}H_{16}O_4$ (284): calculé C 71,83 H 5,63
trouvé 71,49 5,84

IV. — Condensation de (I) avec le xylénol-1.4.5.

On obtient de la même manière que précédemment la (2'.5'-diméthyl-4'-hydroxy-phényl)-3-isocoumarine (formule (V) avec: $R_1 = R_2 = H$ et $R_3 = R_4 = CH_3$) cristallisant de l'alcool méthylique en aiguilles incolores, fondant à 204° et se dissolvant dans la soude en donnant une coloration vert jaunâtre. Bon rendement.

$C_{17}H_{14}O_4$ (266): calculé C 76,31 H 5,26
trouvé 76,27 5,44

L'acide (2'.5'-diméthyl-4'-hydroxy)- β -désoxybenzoïne-o-carbonique correspondant (formule (VI) avec: $R_1 = R_2 = H$ et $R_3 = R_4 = CH_3$) cristallise de l'acide acétique sous forme de prismes incolores, F. 184°-185°. Coloration jaune avec SO_3H_2 .

$C_{17}H_{14}O_4$ (288): calculé C 71,83 H 5,63
trouvé 71,88 5,95

V. — Condensation de (I) avec la résorcine.

On chauffe à reflux au bain d'huile un mélange de 10 g de Cl_2Sn , 3 g de (I) et 5 g de résorcine pendant 1 heure environ. Après le traitement habituel, on obtient des cristaux qui, après de nombreuses purifications avec un mélange d'éther et d'acétate de méthyle, se présentent sous la forme d'aiguilles jaunes, fondant vers 226°-227°, solubles dans la soude aqueuse avec une coloration jaune orange intense fugace. C'est la (2'.4'-dihydroxy-phényl)-3-isocoumarine (formule (V) avec $R_1 = R_2 = R_3 = H$ et $R_4 = OH$).

$C_{15}H_{10}O_4$ (254): calculé C 70,86 H 3,93
trouvé 70,97 4,26

L'acide (2'.4'-dihydroxy)- β -désoxybenzoïne-o-carbonique (formule (VI) avec $R_1 = R_2 = R_3 = H$ et $R_4 = OH$) correspondant se présente sous forme de cristaux fins incolores (de l'acide acétique), se déshydratant vers 205° environ en régénérant l'isocoumarine qui fond ensuite alors vers 225°-226°.

$C_{15}H_{10}O_4$ (268): calculé C 66,17 H 4,41
trouvé 65,87 4,64

VI. — Condensation de (I) avec la p-nitrosodiméthylaniline.

Une molécule de (I) et 1 molécule de nitrosodiméthylaniline sont dissoutes à froid ensemble dans du benzène anhydre: il se produit une réaction immédiate avec dégagement de chaleur et virage de couleur de la solution au violet foncé. En même temps, on constate le dépôt progressif de cristaux; on laisse reposer 12 heures, et essore la masse obtenue. On lave avec un peu de benzène froid et recristallise dans ce solvant. On aboutit ainsi à de fins cristaux mordorés, solubles dans l'acétone, peu solubles dans le benzène à froid, solubles dans l'alcool avec altération progressive. Les solutions diverses sont violettes. Le point de décomposition des cristaux est de 119° environ. Rendement: 80 0/0.

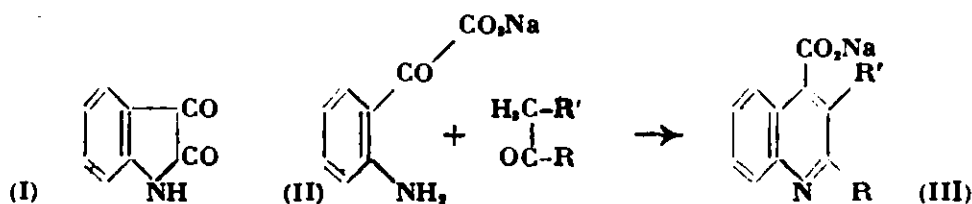
$C_{17}H_{14}O_2N$ (294): trouvé N 9,90 calculé N 9,50

Le produit se dissout dans la soude aqueuse avec décoloration: on obtient alors une solution jaune (d'acide phthalonique). La présence d'acide phthalonique est décelée par sa transformation par la chaleur en acide phthalique, ce dernier corps étant caractérisé par son point de fusion et la réaction à la résorcine.

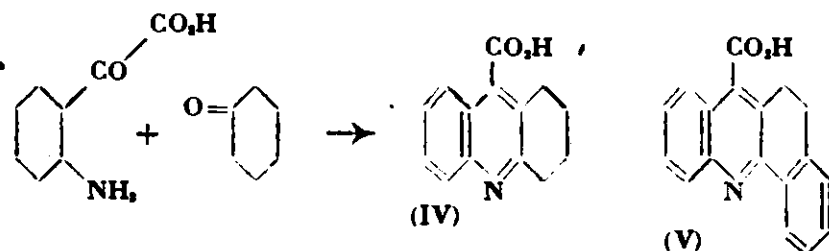
(1) Bui-Hoi, C. R., 1939, 209, 322. — (2) Bui-Hoi, C. R., 1940, 210, 419. — (3) Bui-Hoi, C. R., 1940, 211, 564, fig. 1. — (4) Liebig's Annalen, t. 233, p. 106 et suivantes. — (5) A. MEYER et R. VITTENET, Annales de Chim., 1932, 17, p. 365 et suivantes.

N° 54. — Contribution à l'étude de la réaction de Pfitzinger-Borsche (1^{er} mémoire); par MM. BUU-HOI et Paul CAGNIANT (7.8.43).

En 1888, Pfitzinger (1) découvrit que l'isatine (I) réagit en milieu alcalin sur les cétones de formule générale $R-CO-CH_2-R'$ (c'est-à-dire les cétones possédant un groupement méthylénique libre à côté de la fonction carbonyle) pour donner naissance à des acides cinchoniniques substitués de formule générale (III) :

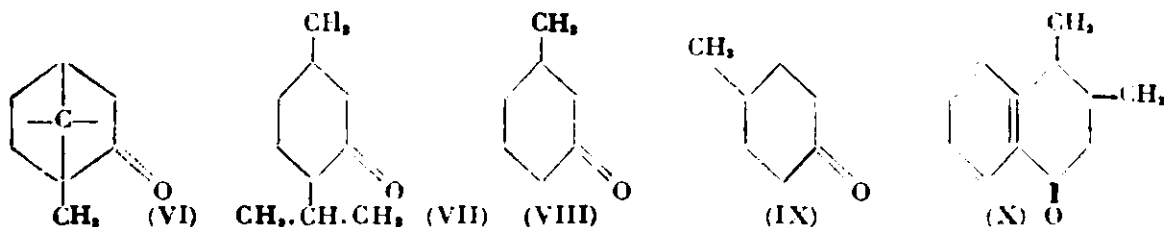


Dans ces réactions, l'isatine entre donc en combinaison avec les cétones sous sa forme ouverte (II) d'isatate alcalin. Cette réaction de Pfitzinger présente un très grand intérêt pour diverses raisons. Tout d'abord, si on l'applique à l'acétophénone, on obtient l'acide phényl-2-cinchoninique ou atophan, dont l'action cholérétique et antirhumatismale est bien connue des médecins. Ce pouvoir thérapeutique, découvert par Nicolaïer et Dhorn (2), a incité les chimistes à condenser l'isatine avec toute une série d'acétophénonnes substituées (3), et encore à l'heure actuelle, plus de 50 ans après la découverte initiale de Pfitzinger, on voit encore

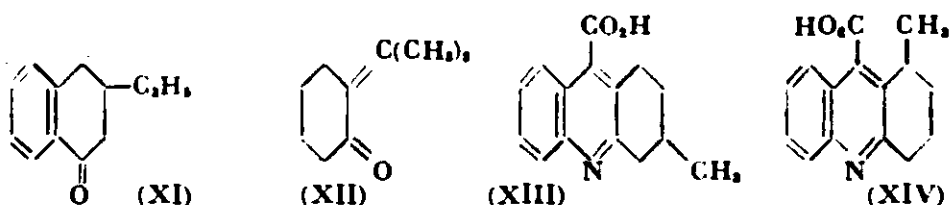


apparaître de nombreux brevets pris dans ce domaine. L'intérêt pratique que présentent les acides 2-aryl-cinchoniniques a encore subi un énorme accroissement du fait que, vers 1910, Borsche et Rottsieper (4) réussirent à étendre la condensation de Pfitzinger aux cyclanones : c'est ainsi, par exemple, que ces auteurs purent préparer, à partir de l'isatine et de la cyclohexanone, l'acide *bz*-tétrahydroacridine-mésocarboxylique (IV), qui ouvre la voie à la synthèse de l'acridine. Et ce n'est pas tout : en 1932, J. von Braun (5) généralise la réaction de Borsche-Rottsieper à l' α -tétralone, et obtient sans difficulté l'acide benzacridine-carboxylique (V) correspondant, qui s'est révélé être sous le nom de « tétrophan », un médicament à action strychninique employé maintenant contre certaines affections de la moelle épinière.

Mais, en dehors de leurs nombreuses applications pratiques, les réactions de Pfitzinger, de Borsche-Rottsieper et de von Braun présentent un intérêt théorique également considérable. En effet, tous les acides cinchoniniques substitués que l'on obtient ainsi perdent facilement (la plupart du temps par simple distillation dans le vide, comme nous avons eu constamment l'occasion de le constater) du gaz carbonique, et engendrent les quinoléines substituées correspondantes qui deviennent elles-mêmes la matière première pour l'obtention d'autres dérivés hétérocycliques. En outre, et c'est un point qui, à notre connaissance, n'a pas encore fait jusqu'ici l'objet d'études systématiques, la réaction de condensation de l'isatine avec les cétones (cycliques ou acycliques) nous semble être un instrument commode et nouveau pour l'étude de ce qu'il est convenu d'appeler « encombrement stérique ». A ce sujet, on ne trouve dans la littérature que des indications dispersées, mais qui sont cependant tout à fait démonstratives. C'est ainsi, par exemple, que Borsche et Rottsieper n'ont pu condenser l'isatine avec le camphre (VI) ni avec la menthone (VII). Ceci montre clairement que la réaction à l'isatine

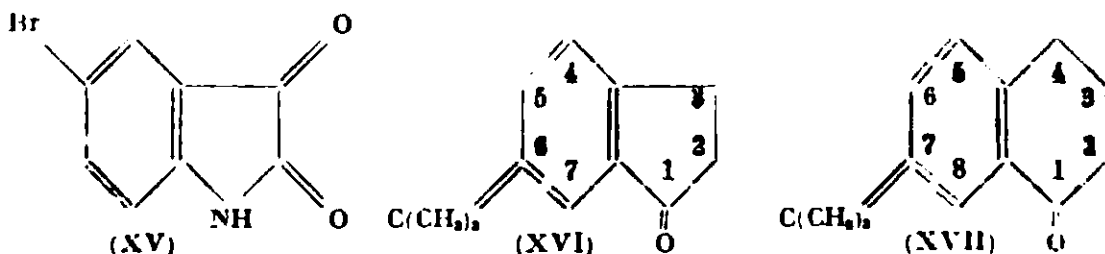


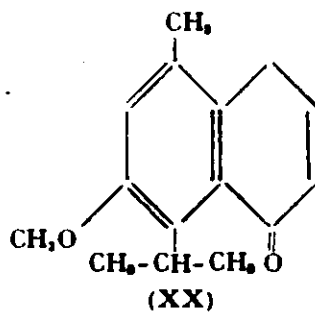
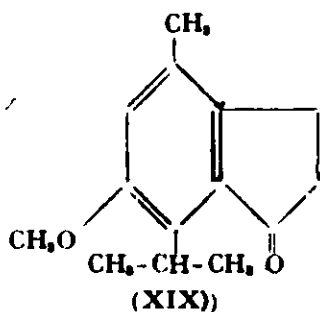
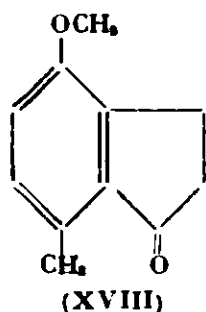
est extrêmement sensible à l'empêchement stérique, car la menthone comme le camphre, donnent sans difficultés et les réactions caractéristiques de la fonction cétone (oximation par exemple), et celles du groupement $-\text{CH}_2-$ (dérivés benzylidéniques). Comme le montrent Borsche et Rottsieper, les β - et γ -méthyl-cyclohexanones (VIII) et (IX) réagissent au contraire facilement. Von Braun, au cours de ses études sur le tétraphan (6), a pu observer des phénomènes d'empêchement analogues : alors que l' α -tétralone se condense avec l'isatate de potassium en quelques heures, il a fallu 6 jours de chauffage pour combiner les 3.4-diméthyl- et 3-éthyl- α -tétralones (X) et (XI). Parfois, l'empêchement stérique peut conduire à des dérivations curieuses de ces réactions : Borsche et Rottsieper ont observé, par exemple, que la pulégone (XII), chauffée avec l'isatine en milieu alcalin, fournit l'acide 2-méthyl-cinchoninique, provenant de la rupture de la molécule de pulégone en acétone et condensation de ce dernier corps avec l'isatine. L'empêchement stérique influe aussi sur les rendements des condensations : la α -méthyl-cyclohexanone (VIII) donne seulement 50 0/0 de rendement en produit de condensation avec l'isatine, alors que la 4-méthyl-cyclohexanone (IX) donne 70 0/0 de rendement. Enfin, le sens de la réaction peut être aussi conditionné par la présence de radicaux : par exemple, la cétone (VIII) donne l'acide cinchoninique (XIII) à l'exclusion de toute trace de l'isomère (XIV), le groupement $-\text{CO}-$ de l'isatate alcalin



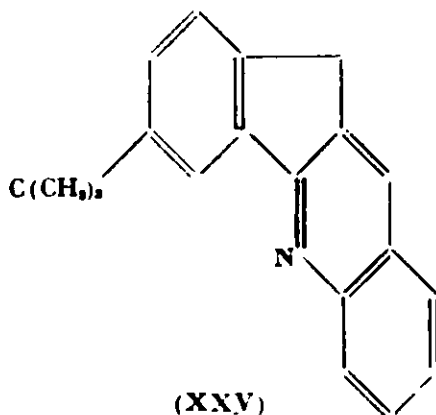
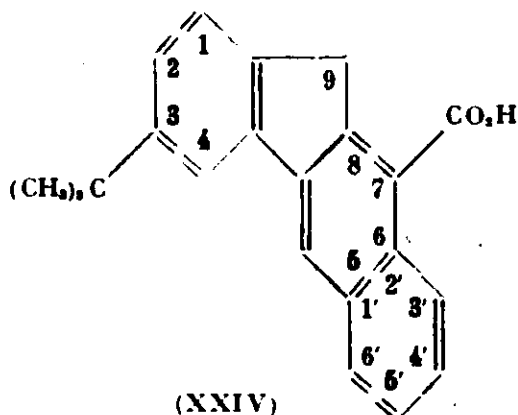
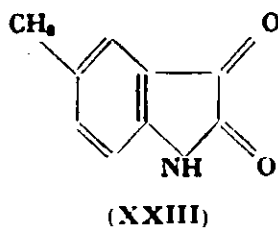
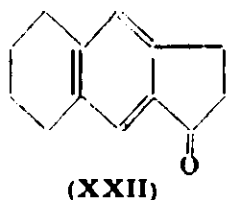
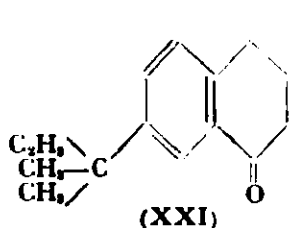
n'ayant aucune tendance à réagir avec le groupement méthylénique voisin du radical méthyle. La réaction des isatates alcalins sur les cétones $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}'$ est donc sensible à tous les aspects de l'empêchement stérique, tels qu'ils sont relatés dans les travaux classiques de V. Meyer ou de Vavon (7). Un autre intérêt de la réaction de Pfitzinger-Borsche est que l'empêchement stérique peut être double sur une seule et même molécule : les radicaux peuvent encombrer soit la fonction cétone, soit le groupement $-\text{CH}_2-$ devant réagir, soit simultanément les 2 fonctions. Il est clair que dans ce dernier cas, l'effet doit être particulièrement net : c'est ce que nous avons eu précisément l'occasion d'observer au cours d'expériences inédites : les palmitoyl- et stéaroyl-2-naphtalènes, traités par l'isatine dans les conditions normales, n'ont fourni aucune trace de produit de condensation ; de même l'isovaléryl-2-thiophène, chauffé une demi-journée avec l'isatate de potassium en milieu alcalin, n'a donné que des traces du produit de condensation. Nous aurons l'occasion de revenir plus longuement sur cette question ; signalons simplement que, d'après nos propres observations, comme celles d'autres auteurs la présence de radicaux au voisinage du groupe méthylène semble être plus empêchante que la présence de ces mêmes radicaux au voisinage de la fonction cétone : un exemple significatif de ce phénomène réside dans la condensation de la benzyl-acétone $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ avec l'isatine. Crippa et Scevola (8), puis Borsche et Vorbach (9) ont observé que dans cette opération, c'est uniquement le groupement $-\text{CH}_2$ qui réagit, à l'exclusion du groupement $-\text{CH}_3$, qui pouvait paraître *a priori* plus réactif.

Si l'on tient compte du fait que, sur la molécule d'isatine (I), on peut également mettre des substitutions (par exemple en position 7) et examiner le comportement des molécules chargées ainsi obtenues, on s'aperçoit que la réaction de Pfitzinger-Borsche constitue un instrument particulièrement commode pour l'étude de l'empêchement stérique. Nous nous proposons de mettre ce point plus en lumière au cours d'une autre série de recherches. Quant au présent travail, il concerne la condensation de certaines α -tétralones et α -indanones substituées avec l'isatine et la 5-bromoisatine (XV) ; les cétones utilisées dans cette étude ont été déjà décrites dans d'autres mémoires. Ce sont : la 6-tertiobutyl-1-indanone (XVI), son homologue supérieur, la 7-tertiobutyl-1-tétralone (XVII), la 7-méthyl-4-méthoxy-1-indanone (XVIII), la 4-méthyl-7-isopropyl-6-méthoxy-1-indanone (XIX) et son





homologue supérieur, la 5-méthyl-8-isopropyl-7-méthoxy-1-tétralone (XX), et enfin, la 7-tertioamyl-1-tétralone (XXI). Ajoutons à cela la 5.6-tétraméthylène-1-indanone (XXII) que nous avons également condensée avec la 5-méthyl-isatine (XXIII). Toutes les condensations que nous avons effectuées avec ces divers éléments se sont faites normalement : seules les cétones (XIX) et (XX) semblent réagir un peu moins facilement que les autres. Les acides cinchoniniques obtenus

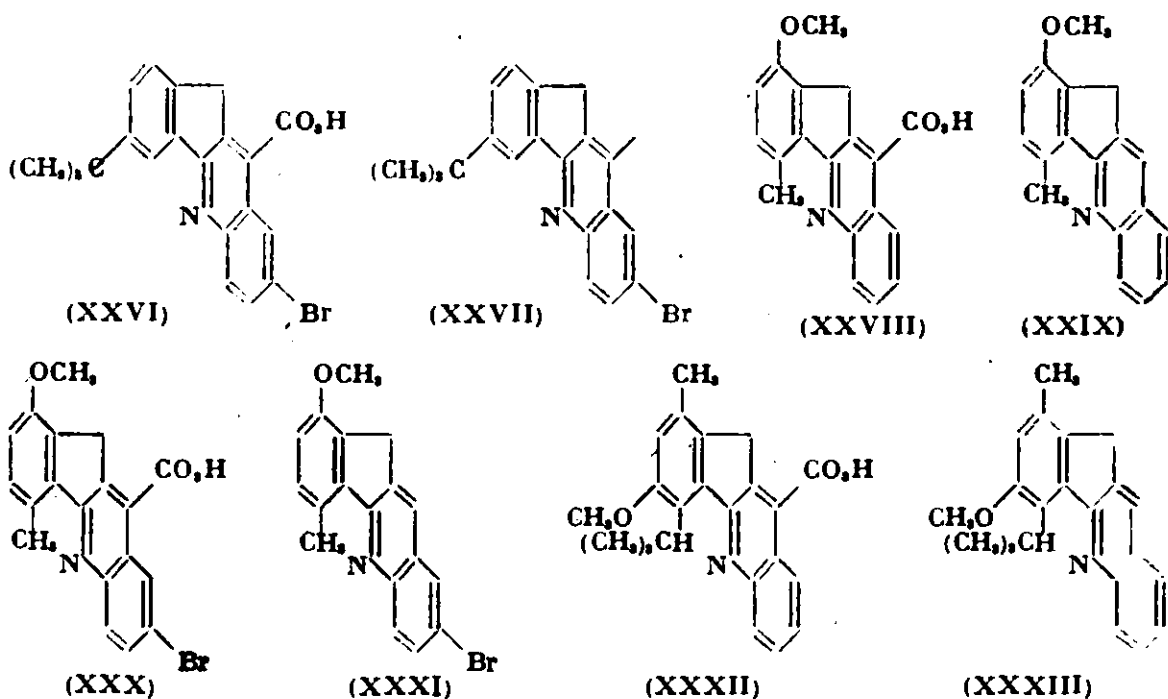


fondent en général haut, en perdant du gaz carbonique; seul, celui correspondant à la 7-tertioamyl-1-tétralone fond bas, ce qui doit être attribué à la structure fortement dissymétrique de sa molécule. Quoi qu'il en soit, tous ces acides, soumis à la distillation dans le vide, fournissent avec de bons rendements les quinoléines complexes correspondantes. Ces derniers corps sont des bases bien caractérisées, cristallisant facilement, sauf lorsque la molécule est par trop dissymétrique (cas des substances (XXXVII) et (XLI) qui sont tout à fait rebelles à la cristallisation). Ces bases donnent des picrates très bien cristallisés, en général fort peu solubles dans l'alcool, et dont la couleur est d'autant plus foncée que, dans leur molécule, il existe plus de substituants hydrocarbonés ou méthoxyles. Les picrates des bases bromées sont, par contre, de couleur plus claire que celle des picrates des bases initiales (effet hypsochrome des halogènes).

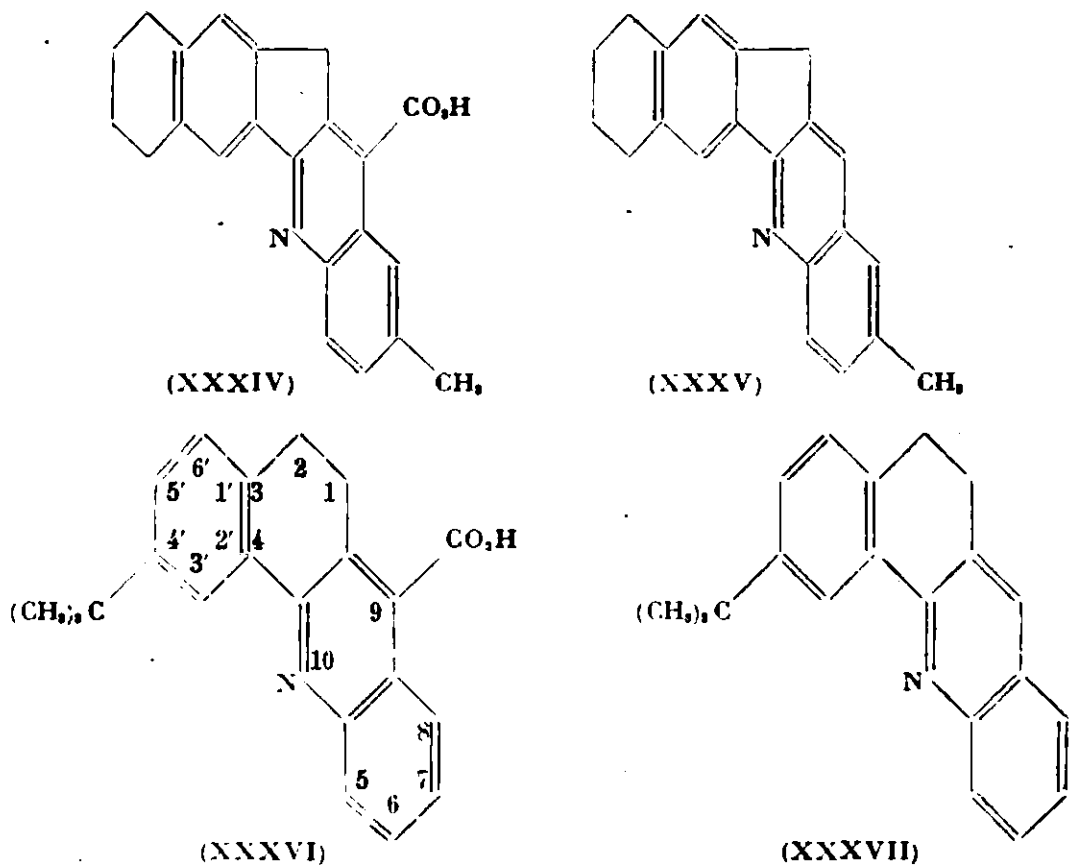
Quant à la nomenclature des corps ainsi préparés, elle semble à première vue assez compliquée; toutefois, il nous semble qu'on peut avoir des noms assez simples en faisant dériver nos hétérocycles des cycles carbonés correspondants. Dans ces conditions, on peut écrire que :

1° L'isatine, condensée avec la cétone (XVI), donne l'acide 3-tertioamyl-6.7-benzo-5-azafluorène-8-carboxylique (XXIV), qui, par perte de CO_2 , engendre le 3-tertioamyl-6.7-benzo-5-azafluorène (XXV). Ces 2 corps ne sont autre chose que des homologues de l'acide 6.7-benzo-5-azafluorène-8-carboxylique et du 6.7-benzo-5-azafluorène que Noelting et Herzbaum (10) ont préparés depuis longtemps à partir de l'isatine et de l' α -indanone. (Von Braun a préparé également l'acide 9-méthyl-6.7-benzo-5-azafluorène-8-carboxylique, qui est physiologiquement actif comme son isomère, le tétrophane). La bromoisatine (XV), condensée avec (XVI), a fourni l'acide 4'-bromo-3-tertioamyl-6.7-benzo-5-azafluorène-8-carboxylique (XXVI), qui, décarboxylé, a donné le 4'-bromo-3-tertioamyl-6.7-benzo-5-azafluorène (XXVII); 2° l'isatine, condensée avec (XVIII), a donné l'acide 4-méthyl-

1-méthoxy-6.7-benzo-5-azafluorène-8-carboxylique (XXVIII), décarboxylé en 4-méthyl-1-méthoxy-6.7-benzo-5-azafluorène (XXIX); la bromoisatine, condensée

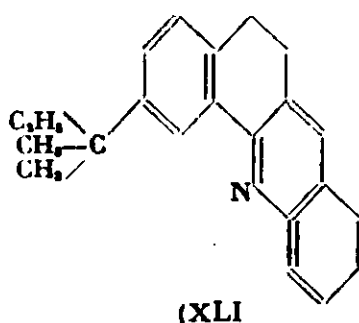
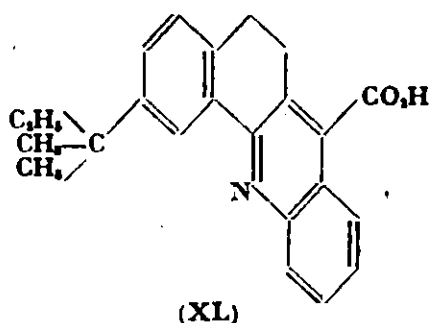
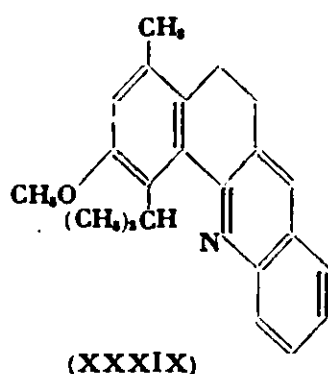
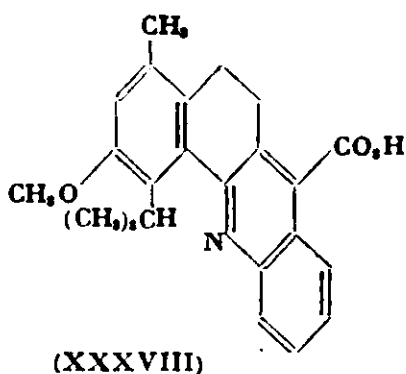


avec la même cétone, a conduit à l'acide 4'-bromo-4-méthyl-1-méthoxy-6.7-benzo-5-azafluorène-8-carboxylique (XXX), décarboxylé en 4'-bromo-4-méthyl-1-méthoxy-6.7-benzo-5-azafluorène (XXXI). Nous nous proposons, dans un prochain travail, d'étudier la réactivité du brome chez les combinaisons telles que (XXVII) ou (XXXI), en particulier vis-à-vis du réactif de Grignard; 3° l'isatine, condensée



avec la cétone (XIX), donne l'acide 1-méthyl-4-isopropyl-3-méthoxy-6.7-benzo-5-azafluorène-8-carboxylique (XXXII), décarboxylé en 1-méthyl-4-isopropyl-3-méthoxy-6.7-benzo-5-azafluorène (XXXIII); 4° la 5-méthylisatine, condensée avec la cétone (XXII), donne l'acide 2.3-tétraméthylène-6.7-benzo-5-azafluorène-8-

carboxylique (XXXIV), décarboxylé en 2.3-tétraméthylène-6.7-benzo-5-azafluorène (XXXV); 5° l'isatine, condensée avec la cétone (XVII), donne l'acide 4'-tertio-



butyl-1.2-dihydro-3.4-benzacridine-9-carboxylique (XXXVI), décarboxylé en 4'-tertiobutyl-1.2-dihydro-3.4-benzacridine (XXXVII); 6° l'isatine, condensée avec la cétone (XX) donne l'acide, (6'-méthyl-3'-isopropyl-4'-méthoxy-1.2-dihydro-3.4-benzacridine-9-carboxylique (XXXVIII), décarboxylé en 6'-méthyl-3'-isopropyl-4'-méthoxy-1.2-dihydro-3.4-benzacridine (XXXIX); 7° enfin, l'isatine, condensée avec la cétone (XXI) fournit l'acide 4'-tertioamyl-1.2-dihydro-3.4-benzacridine-9-carboxylique (XL), décarboxylé en 4'-tertioamyl-1.2-dihydro-3.4-benzacridine (XLI).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Méthode de condensation.

La technique que nous avons employée tout au long de ce travail consiste à chauffer au reflux au bain-marie 1 mol./g d'isatine (ou de bromoisatine, ou de méthylisatine) avec 1 mol./g de cétone (plus un petit excès) et 3 mol./g de potasse en milieu hydroalcoolique. La durée de chauffe est de 12 heures, après refroidissement, on dilue avec beaucoup d'eau, épuise les substances neutres à l'éther, et acidifie la solution à l'acide acétique : il se forme un précipité d'acide cinchoninique correspondant, qu'on laisse déposer pendant quelques heures, essore, lave à l'eau, sèche sous vide, et recristallise dans l'alcool.

II. — Préparation des bases.

Les acides cinchoniniques desséchés sous vide sont chauffés dans un ballon sous vide jusqu'à fusion : il se dégage alors des torrents de CO₂ qui entraînent un petit peu de produit. Après cessation du dégagement gazeux, on distille le résidu sous grand vide; on obtient une huile résineuse, épaisse, qui tantôt se solidifie par trituration avec de l'alcool, tantôt résiste à ce traitement. On dissout alors le tout dans l'alcool bouillant en excès, et ajoute une quantité suffisante d'acide picrique. Par refroidissement, il se forme un abondant dépôt de picrate peu soluble qu'on essore, lave à l'alcool, recristallise s'il y a lieu dans ce dernier solvant, et décompose par l'ammoniaque diluée. La base libre est extraite par l'éther, lavée à l'eau alcaline, l'éther est séché, puis évaporé, et le solide obtenu est recristallisé dans l'alcool. Les picrates se préparent en mélangeant une solution alcoolique chaude de la base avec une solution alcoolique saturée d'acide picrique; les chlorhydrates s'obtiennent en faisant passer du gaz chlorhydrique dans une solution étherée de la base, et cristallisation dans l'alcool mélangé d'éther.

III. — Description des corps nouveaux.

(XXIV) $C_{11}H_{11}O_2N$: cristaux incolores, assez solubles dans l'alcool à chaud; fondant vers 298°-300° avec décomposition (de l'alcool absolu).

Trouvé N 4,5% Calculé N 4,41%

(XXV) $C_{11}H_{11}N$: cristallise de l'éther additionné d'éther de pétrole en aiguilles soyeuses incolores, assez solubles dans l'alcool, F. 124°.

Trouvé N 5,7% Calculé N 5,1%

Le picrate de la base se présente sous forme d'aiguilles jaunes (de l'alcool), F. 243°-245° (avec décomp.).

(XXVI) $C_{11}H_{11}O_2NBr$: poudre microcristalline jaune très pâle (de l'alcool) fondant avec décomp. vers 290°-292°.

(XXVII) $C_{11}H_{11}NBr$: fines aiguilles presque incolores, très peu solubles dans l'alcool, F. 208° (du benzène).

Trouvé N 3,8% Calculé N 4%

Le picrate forme de fines aiguilles jaunes très peu solubles dans l'alcool.

(XXVIII) $C_{11}H_{11}O_2N$: cristallise de l'alcool en belles aiguilles faiblement jaunâtres, se décomposant au-dessus de 300°.

Trouvé N 4,2% Calculé N 4,6%

(XXIX) $C_{11}H_{11}ON$: se sépare de l'alcool sous forme de petites aiguilles très faiblement crème, F. 129°.

Trouvé N 5,1% Calculé N 5,3%

Le picrate constitue des aiguilles jaunes peu solubles dans l'alcool, fondant à 197° avec décomposition.

(XXX) $C_{11}H_{11}O_2NBr$: poudre microcristalline, couleur blanc rosé, fondant avec décomposition vers 325° (de l'alcool).

(XXXI) $C_{11}H_{11}ONBr$: cristallise de l'alcool en aiguilles soyeuses crème, fondant vers 198°-200° avec suintement préalable.

Trouvé N 3,6% Calculé N 4,1%

Le picrate se présente sous forme d'aiguilles jaunes presque insolubles dans l'alcool, et se décomposant au-dessus de 260° environ.

(XXXII) $C_{11}H_{11}O_2N$: poudre microcristalline couleur crème (de l'alcool), se décomposant par chauffage.

(XXXIII) $C_{11}H_{11}ON$: belles aiguilles incolores, F. 174° (de l'alcool où elles sont peu solubles).

Trouvé N 4,2% Calculé N 4,6%

Le picrate constitue des aiguilles soyeuses jaune vif (de l'alcool) se décomposant vers 198° environ.

(XXXIV) $C_{11}H_{11}O_2N$: poudre microcristalline crème très peu soluble dans l'alcool, et se décomposant au-dessus de 300°.

(XXXV) $C_{11}H_{11}N$: fines aiguilles soyeuses incolores, F. 214° (après plusieurs cristallisations dans l'alcool), très peu solubles dans ce solvant.

Trouvé N 4,4% Calculé N 5,0%

Le chlorhydrate constitue des aiguilles jaune citron insolubles dans l'eau.

(XXXVI) $C_{11}H_{11}O_2N$: poudre microcristalline jaunâtre fondant au-dessus de 300° avec décomposition après cristallisation de l'alcool où le produit est assez soluble.

Trouvé N 4,4% Calculé N 4,2%

(XXXVII) $C_{11}H_{11}N$: huile jaunâtre, très visqueuse, fournissant un picrate cristallisant de l'alcool (où il est peu soluble) en aiguilles jaune vif se décomposant au-dessus de 210°-212° environ; la décomposition de ce picrate par l'ammoniaque diluée donne la base pure, cristallisant de l'éther de pétrole en fines aiguilles incolores.

(XXXVIII) $C_{22}H_{20}O_2N$: poudre microcristalline faiblement jaunâtre (de l'alcool où elle est très peu soluble).

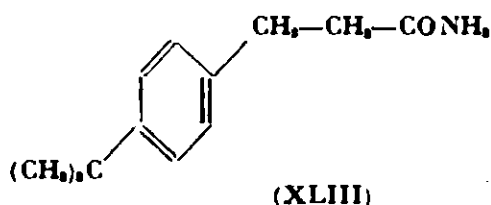
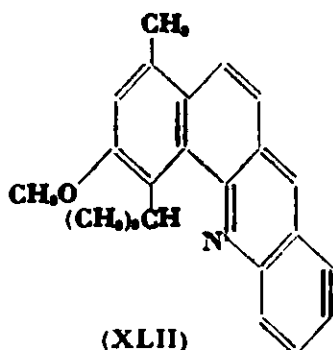
(XXXIX) $C_{22}H_{20}ON$: cristallise de l'alcool en aiguilles faiblement jaunâtres, F. 133°.

Trouvé N 4,2% Calculé N 4,5%

Le picrate constitue une poudre cristalline jaune orangé, F. 221° (avec décomp.).

Le composé (XXXIX), chauffé quelques minutes au bain métallique à 300° avec un excès de litharge, se déshydrogène en 6'-méthyl-3'-isopropyl-4'-méthoxy-3,4-benzazacridine (XLII), cristallisant de l'alcool en beaux cristaux jaunâtres, F. 138°, donnant un picrate rouge orangé insoluble dans l'alcool, et fondant instantanément vers 265°-267°.

Trouvé N 4,4% Calculé N 4,4%



(XL) $C_{22}H_{20}O_2N$: aiguilles incolores très solubles dans l'alcool, et fondant déjà vers 170°-175° avec suintement préalable.

Trouvé N 4,1% Calculé N 4,0%

(XLI) $C_{22}H_{20}N$: huile jaune, visqueuse, soluble dans l'alcool, rebelle à tout essai de cristallisation, mais fournissant aisément un picrate cristallisant de l'alcool en belles aiguilles jaunes, fines et soyeuses fondant instantanément vers 190° avec ramollissement préalable.

Au cours de ces recherches, nous avons obtenu l'amide ω -paratertibutyl-phénylpropionique (XLIII): belles aiguilles soyeuses (du benzène), F. 126°.

Trouvé N 6,9% Calculé pour $C_{22}H_{20}ON$ N 6,83%

(1) *J. für prakt. Chem.*, [2], 1888, 33, 583; 1897, 53, 293. — (2) *Deutsch. Archiv. Klin. Medizin*, 1906, 83, 331. — (3) Voir par exemple: J. MARTINET, *L'indigo et ses dérivés*, Paris, 1926, 327. — (4) *Liebig's Annalen*, 1910, 573, 70. — (5) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1922, 55, 3675. — (6) *Liebig's Annalen*, 1927, 481, 1. — (7) *Traité de Chimie organique de GAIGNARD*, t. II, p. 851, Paris, 1936. — (8) *Chem. Centr.*, 1937, 2, 1371. — (9) *Liebig's Annalen*, 1938, 537, 26. — (10) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1911, 44, 2585.

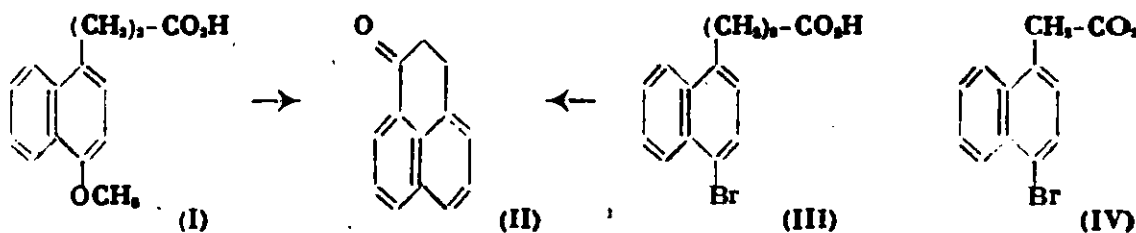
(Laboratoire de Chimie organique de l'École Polytechnique, Paris.)

N° 55. — Clivage et migrations des radicaux tertibutyles au cours des réactions chimiques. IV. — Sur le comportement de certains dérivés du *m*-tertibutyl-toluène et du *p*-tertibutyl-phénol vis-à-vis de Cl_3Al ; par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (20.9.43).

Les auteurs décrivent dans ce travail quelques-unes des observations qu'ils ont eu l'occasion de faire sur la coupure de radicaux au cours des réactions de cyclisation sous l'action catalytique du chlorure d'aluminium.

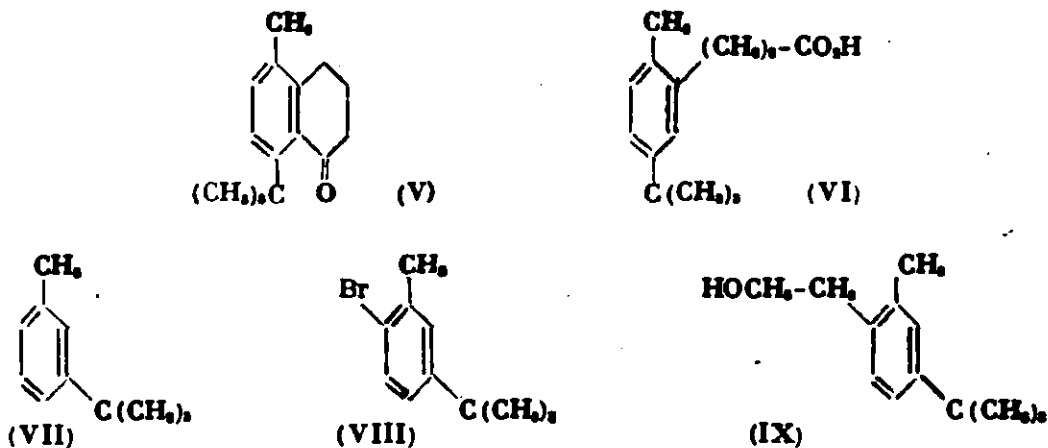
Au cours des recherches antérieures (1), nous avons pu montrer, d'accord avec ce que l'on savait déjà sur l'aptitude du chlorure d'aluminium à isomériser les combinaisons à structure ramifiée, qu'il faut faire preuve de la plus grande prudence lorsque l'on désire attribuer une formule de constitution à un composé dans la préparation duquel entre Cl_3Al comme catalyseur de réaction. Jusqu'ici, nous nous sommes occupés surtout des isomérisations, c'est-à-dire des remaniements que Cl_3Al effectue sur les molécules soumises à son action: par exemple, transformation du 1.3.4-tertibutyl-*m*-xylène en l'isomère-1.3.5. Cet effet isomérisant, comme nous l'avons vu, n'est pas particulier à Cl_3Al ; il existe également chez les

chlorures métalliques en général (Cl_2Fe , Cl_2Sn , Cl_2Ti , etc.) et chez les acides minéraux forts (SO_4H_2 , ClH , etc.). Mais il existe des cas où ces réactifs, et en particulier le chlorure d'aluminium, agissent sur les molécules portant un ou plusieurs radicaux substituants de manière à enlever simplement ce ou ces substituants. De pareils

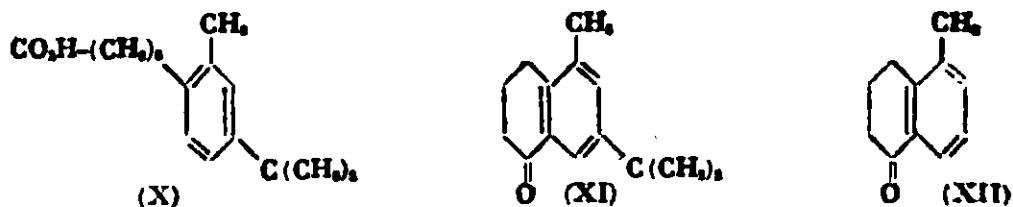


phénomènes de *clivage* ont déjà été signalés à plusieurs reprises dans la littérature chimique, surtout en ce qui concerne les groupes méthoxyles et les halogènes (Br ou Cl). C'est ainsi par exemple que S. Ruhemann (2), en voulant cycliser l'acide β -(4-méthoxy-naphtyl-1)-propionique (I) n'a pu aboutir qu'à la 9-phénal-anone (II), comme l'ont montré F. Mayer et Sieglitz (3). Ainsi donc, le chlorure d'aluminium a provoqué sur la molécule (I) le départ du groupement $-\text{OCH}_3$, (ceci se produit d'ailleurs avec de forts mauvais rendements : 3 mg à partir de 16 g d'acide (I), le restant étant complètement résinifié). Mayer et Sieglitz ont constaté en outre, que l'acide β -(4-bromo-naphtyl-1)-propionique (III), transformé en chlorure, puis traité par Cl_2Al , se transforme également avec de mauvais rendements (0,9 g à partir de 15 g de chlorure d'acide) en la cétone (II). Ceci est extrêmement curieux, car l'acide (4-bromo-naphtyl-1)-acétique (IV) se cyclise dans les mêmes conditions, sans perte de brome, en la 5-bromo-acénaphthénone-1 correspondante. Ces divergences curieuses sont encore inexplicables, et ne le seront pas tant qu'il n'existera pas d'études systématiques effectuées sur des cas analogues de clivage de radicaux au cours des réactions de cyclisation. C'est une pareille recherche que nous relaterons dans le présent mémoire.

Il y a déjà quelque temps (4), nous avons signalé à différentes reprises les propriétés odorantes spéciales des tertio-butyl- α -tétralones et tertio-butyl- α -benzo-subéronones. A cette occasion, nous avons en particulier décrit la synthèse de la 8-tertio-butyl-5-méthyl- α -tétralone (V), que nous avons obtenue sans aucune

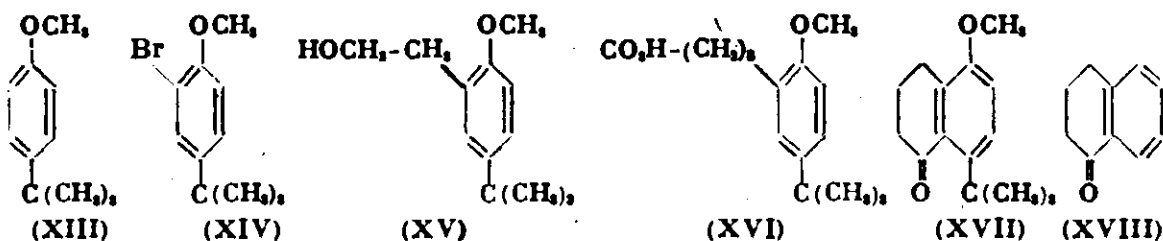


difficulté en cyclisant l'acide 5-tertio-butyl-2-méthyl- γ -phénylbutyrique correspondant (VI) (après transformation en chlorure d'acide) au moyen du chlorure d'Al en milieu benzémique. Nous avons voulu préparer l'isomère (XI) de (V), c'est-à-dire la 5-méthyl-7-tertio-butyl- α -tétralone, afin d'étudier son odeur. Dans ce but, nous nous sommes adressés au méta-tertio-butyl-toluène (VII), qui est transformé en dérivé bromé (VIII) par action du brome. L'organo-magnésien correspondant est combiné à l'oxyde d'éthylène, ce qui donne naissance à l'alcool 2-méthyl-4-tertio-butyl-phényléthyl (IX). L'éther bromhydrique de celui-ci est converti par synthèse malonique en acide 2-méthyl-4-tertio-butyl- γ -phénylbutyrique (X). En essayant de cycliser le chlorure de cet acide au moyen de chlorure d'Al, nous avons constaté avec surprise que la cétone obtenue ainsi est non pas le



corps (XI) attendu, mais un homologue inférieur ayant le radical tertibutyle en moins : il s'agit de la 5-méthyl- α -tétralone (XII), identique par ses propriétés au composé de même formule préparé il y a quelques années par L. Ruzicka et K. Hofmann (5) par une toute autre méthode. Ainsi donc, alors que le chlorure de l'acide (VI) se cyclise sous l'action de Cl_3Al de façon normale, son isomère, le chlorure de l'acide (X) ne peut être cyclisé sans perdre en même temps son radical tertibutyle. Comme l'on opère en solution benzénique le radical tertibutyle est « accepté » par le benzène, ce qui donne ainsi naissance à du tertibutyl-benzène comme produit secondaire de la réaction. Le remplacement du benzène par d'autres solvants (éther de pétrole) ne donne pas de meilleurs résultats. D'où vient cette différence surprenante entre les composés (VI) et (X)? C'est ce que nous ne pouvons encore expliquer de façon satisfaisante.

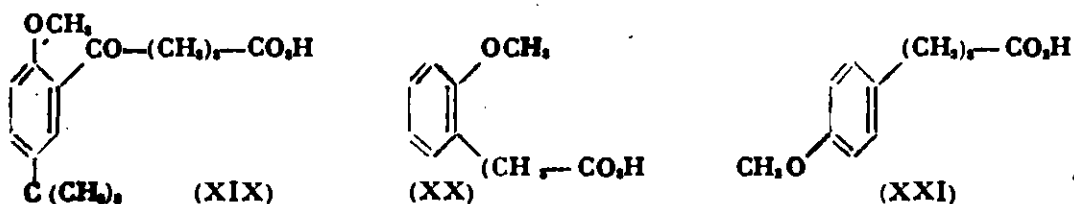
Nous avons alors étudié la cyclisation du chlorure de l'acide-2-méthoxy-5-tertibutyl- γ -phénylbutyrique (XVI) : comme la disposition du radical tertibutyle



dans ce corps est la même que chez le composé (VI), nous espérons pouvoir aboutir à la cétone (XVII). Pour préparer l'acide (XVI), nous avons employé deux méthodes différentes :

1° Action de l'oxyde d'éthyle sur l'organo-magnésien du 1-méthoxy-2-bromo-4-tertibutyl-benzène (XIV) (ce dernier corps s'obtient soit en méthylant le 4-tertibutyl-6-bromo-phénol obtenu en bromant le sel de sodium du *p*-tertibutyl-phénol, soit en bromant l'éther méthylique du *p*-tertibutyl-phénol directement par le brome), et synthèse malonique au moyen de l'éther bromhydrique de l'alcool 2-méthoxy-5-tertibutyl-phényléthylique (XV);

2° Condensation de l'anhydride succinique avec l'éther méthylique du *p*-tertibutyl-phénol en l'acide ω (2-méthoxy-5-tertibutyl-benzoyl)-propionique (XIX), puis réduction de cet acide cétonique en (XVI) par la méthode de Clemmensen. Les deux méthodes conduisent à un seul et même acide (XVI), ce qui en confirme indirectement la constitution. A notre grande surprise, l'action du chlorure d'Al



sur le chlorure de l'acide (XVI) conduit à l' α -tétralone (XVIII), avec clivage non seulement du radical tertibutyle, mais aussi du radical méthoxyle. Ainsi donc, le groupement $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, qui est stable chez le composé (VI) est devenu instable lorsque l'on remplace le $-\text{CH}_3$ en para par $-\text{OCH}_3$. Quant à l'élimination du radical méthoxyle, elle nous rappelle le cas de l'acide 2-méthoxy- γ -phénylbutyrique (XX), qu'il n'est pas possible non plus de cycliser (6) par le chlorure d'Al, alors que l'isomère para (XXI) se laisse cycliser dans les mêmes conditions avec la plus grande facilité.

En conclusion, il faut noter que les phénomènes de clivage des radicaux semblent être très capricieux, et dépendent d'un grand nombre de facteurs : nature du radical, position, degré de ramification de ce radical, existence d'un autre substituant dans la molécule, position de cet autre substituant, sa nature, etc. Nous poursuivons ce genre de recherches afin d'essayer d'apporter quelque lumière à ce problème de la mobilisation des radicaux; mais d'ores et déjà, il convient d'envisager une molécule aromatique du type A-B (A étant un noyau aromatique et B un substituant) en présence de chlorures métalliques ou d'autres agents polarisants (acides forts par exemple) non comme étant un tout, mais plutôt comme une juxtaposition de deux radicaux A et B, porteurs de charges électriques de signes contraires. Les faits expérimentaux nous obligent ainsi à adopter pour les systèmes rencontrés en chimie organique, des schémas qui servaient surtout jusqu'ici en chimie minérale.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

2-bromo-5-tertiobutyl-toluène (VIII).

Se prépare par action du brome sur le méta-tertiobutyl-toluène en présence de fer, comme pour le para-tertiobutyl-toluène [voir (4)]. Ce dérivé bromé présente une odeur de menthe très nette; $E_b = 115^\circ$, $E_{b_{11}} = 122^\circ$.

Alcool 2-méthyl-4-tertiobutyl-phényléthylque (IX).

Le magnésien de (VIII) est préparé à partir de 115 g de dérivé bromé, 12 g de magnésium en tournures, 300 cm³ d'éther; la réaction s'amorce grâce à l'addition d'un peu de bromure d'éthyle, et on la termine par un chauffage d'une heure au bain-marie. On refroidit ensuite à 0°, et ajoute goutte à goutte 30 g d'oxyde d'éthylène, laisse le mélange au repos pendant 24 heures, et chasse l'éther à 60°. On traite ensuite comme d'ordinaire. L'alcool (IX) est un liquide incolore, très visqueux $E_b = 155^\circ$ -158°, d'odeur aromatique très agréable. Le rendement est de 60 g; la phényluréthane est une huile visqueuse incristallisable.

$C_{15}H_{20}O$ (192): trouvé C 81,12 H 10,71
calculé 81,35 10,41

L'éther bromhydrique de cet alcool s'obtient en faisant agir PBr₃ en milieu chloroformique, comme d'ordinaire. A partir de 42 g d'alcool, on obtient ainsi 40 g de bromure: liquide légèrement ambré, $E_b = 143^\circ$ -147°.

$C_{15}H_{19}Br$ (255): trouvé C 60,08 H 7,51
calculé 61,17 7,45

Acide 2-méthyl-4-tertiobutyl-γ-phénylbutyrique (X).

La synthèse malonique s'opère avec 30 g de bromure de l'alcool précédent, et 22 g de malonate d'éthyle sodé par 2,7 g de sodium dans 40 g d'alcool absolu. La réaction s'achève par un chauffage au reflux pendant 5 heures. L'éther malonique substitué ainsi obtenu est un liquide visqueux, $E_{b_{11}} = 207^\circ$ -208°.

$C_{20}H_{26}O_4$ (384): trouvé C 71,60 H 9,17
calculé 71,85 9,0

Après la saponification par KOH alcoolique et la décarboxylation habituelles, on obtient l'acide (X) sous la forme d'un liquide visqueux $E_{b_{11}} = 197^\circ$ -200°, cristallisant difficilement.

$C_{19}H_{24}O_2$ (234): P. M. trouvé: 239 (acidimétrie).

Le chlorure d'acide correspondant, préparé par action de SOCl₂ sur l'acide en solution chloroformique, est un liquide jaunâtre, $E_b = 167^\circ$ -168° environ.

$C_{19}H_{23}OCl$ (252,5): P. M. trouvé: 256 (acidimétrie).

Ce chlorure d'acide, traité à froid par l'ammoniaque en solution aqueuse concentrée, donne naissance à une amide cristallisant de l'alcool dilué sous forme d'aiguilles trapues, très solubles dans l'alcool pur, $F = 80^\circ$.

$C_{19}H_{25}ON$ (233): trouvé: N 6,22 calculé: N 6,00

5-Méthyl-α-étrolone (XII).

Le chlorure d'acide précédemment décrit est dissous dans le benzène, et on ajoute à cette solution refroidie du chlorure d'Al finement pulvérisé. Après le traitement habituel, on obtient avec de bons rendements un liquide, $E_{b_{11}} = 147^\circ$ -157° environ, qui cristallise aussitôt. Après recristallisation dans l'alcool dilué, on obtient de gros cristaux prismatiques, $F = 50^\circ$ (Ruzicka et Hofmann indiquent $F = 49^\circ$ -51° et $E_{b_{11}} = 143^\circ$ -145°).

$C_{11}H_{18}O$ (160): trouvé C 82,41 H 7,77
calculé 82,56 7,70

Ces propriétés identifient le corps obtenu à la 5-méthyl- α -tétralone de Ruzicka et Hofmann. La semicarbazone cristallise de l'alcool où elle est peu soluble sous forme d'une poudre fine incolore, fondant avec décomposition à 233°-235° avec suintement préalable.

$C_{15}H_{11}ON_3$ (205): trouvé N 20,42 calculé N 20,5

1-Méthoxy-2-bromo-4-tertiobutyl-benzène (XIV).

Ce corps n'a pas encore été décrit dans la littérature : on ne connaissait que le phénol correspondant, obtenu par Dains et Rothrock (7) en faisant agir le brome sur le sel de sodium du p-tertiobutyl-phénol en milieu sulfocarbonique. Nous l'avons préparé de la manière suivante, en nous inspirant de la technique employée par Marston T. Bogert et E.-H. Hamann (8) pour bromer l'éther méthylque du paracrésol : on mélange un égal volume de l'éther méthylque du p-tertiobutyl-phénol et de chloroforme anhydre (soit 50 g d'éther méthylque et 50 cm³ de CHCl₃, environ), et on ajoute une pincée de fer en poudre. On ajoute goutte à goutte 50 g de brome tout en maintenant la température à 25°-30° au début de la réaction, laquelle met quelque temps à s'amorcer, mais se poursuit ensuite régulièrement. On abandonne ensuite le mélange à lui-même pendant une nuit à la température ordinaire, verse dans l'eau, lave la couche organique à la soude diluée à 5 0/0, puis à l'eau plusieurs fois, sèche, chasse le solvant, et distille. Pour 120 g d'éther méthylque, on obtient 180 g de dérivé bromé, liquide faiblement ambré $E_b_{11} = 146^\circ$ -148°, à odeur de menthe poivrée.

$C_{11}H_{15}OBr$ (243): trouvé Br 33,1 calculé Br 32,9

Alcool 2-méthoxy-5-tertiobutyl-phényléthylque (XV).

On fait un organo-magnésien avec 120 g de (XIV), et 12 g de Mg dans 500 cm³ d'éther anhydre, la réaction étant déclenchée grâce à l'addition d'un peu de bromure d'éthyle. On termine par 30 minutes de chauffage au bain-marie. On refroidit par un mélange réfrigérant et ajoute 30 g d'oxyde d'éthylène dissous dans 30 cm³ d'éther anhydre (violente réaction). On laisse reposer 36 heures, chasse l'éther au bain-marie à 60°-70° (mousse abondante), décompose par la glace chlorhydrique, reprend à l'éther, lave à l'eau, sèche, chasse le solvant et distille. Liquide très visqueux, d'odeur agréable, $E_b_1 = 165^\circ$ -170°, ou $E_b_1 = 133^\circ$ -135°; rendement: 50 g.

$C_{15}H_{23}O$ (208): calculé C 75,00 H 9,61
trouvé 74,80 9,88

La phényluréthane, obtenue en laissant plusieurs jours en contact des poids égaux d'isocyanate de phényle et de l'alcool (XV), cristallise de l'alcool en aiguilles soyeuses, $F = 77^\circ$.

$C_{15}H_{15}O_2N$ (327): trouvé N 4,30 calculé N 4,29

L'éther bromhydrique de l'alcool précédent se fait en traitant une solution de 50 g de (XV) dans 200 g de chloroforme par 35 g de PBr₃ dissous dans 80 cm³ de chloroforme (à 0°). On laisse une nuit à température ordinaire, chauffe une heure à 60°, verse sur de la glace, lave la couche organique à l'eau, puis 3 fois au carbonate de sodium aqueux à 5 0/0, ensuite à la soude diluée à 3 0/0, de nouveau à l'eau, sèche, chasse le solvant et distille.

On obtient 30 g d'un liquide presque incolore, assez visqueux, $E_b_{11} = 155^\circ$ -160°.

$C_{11}H_{15}OBr$ (271): trouvé Br 30,1 calculé Br 29,5

Acide 2-méthoxy-5-tertiobutyl- γ -phénylbutyrique (XVI).

La synthèse malonique s'opère à partir de 2,6 g de Na, 40 g d'alcool, 22 g de malonate d'éthyle, et 30 g du bromure ci-dessus. On chauffe 4 heures au bain-marie. Le malonate d'éthyle substitué est un liquide visqueux (25 g) $E_b_{11} = 215^\circ$ -217°. Le rendement est de 25 g.

$C_{20}H_{28}O_4$ (350): trouvé C 68,26 H 8,70
calculé 68,57 8,57

La saponification alcaline (KOH alcoolique) fournit l'acide malonique correspondant, cristallisant du benzène sous forme d'une poudre microcristalline d'un blanc éblouissant, $F = 126^\circ$ et perdant CO_2 vers $155^\circ\text{-}160^\circ$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (294): trouvé C 65,11 H 7,56
calculé 65,37 7,48

Après décarboxylation, on obtient l'acide (XVI) sous forme d'un liquide visqueux $\text{Eb}_{1,1} = 199^\circ\text{-}200^\circ$ (rendement: 17 g). Après solidification à la glacière et recristallisation dans l'éther de pétrole, on a des aiguilles prismatiques, $F = 56^\circ$, très solubles dans l'éther, le benzène.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (250): trouvé C 71,87 H 8,88
calculé 72,00 8,80

Acide ω (2-méthoxy-5-tertiobutyl-benzoyl)-propionique (XIX).

La condensation de l'anhydride succinique avec l'éther méthylique du *p*-tertiobutyl-phénol s'opère comme d'ordinaire, à froid, au sein du nitrobenzène et au moyen de Cl_3Al . Le rendement est très bon, et l'on obtient l'acide (XIX) sous forme d'aiguilles incolores (du benzène) $F = 134^\circ\text{-}135^\circ$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (264): trouvé C 68,28 H 7,51
calculé 68,18 7,57

La réduction de (XIX) en (XVI) s'opère comme d'habitude selon la méthode de Clemmensen modifiée par Martin (en présence de toluène). Elle est assez lente et dure plusieurs jours. Après distillation, on retombe sur un produit identique à celui obtenu par synthèse malonique, ce qui confirme la constitution de l'acide (XIX). L'amide de l'acide (XVI) cristallise du benzène sous la forme de magnifiques feuillets brillants, $F = 94^\circ$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}$ (249): trouvé N 5,70 calculé N 5,60

Essais de cyclisation de (XVI).

15 g de (XVI) sont chauffés avec 100 cm de chloroforme et 10 g de SOCl_2 pendant 3 heures au bain-marie; on évapore sous vide, ajoute 100 cm³ d'éther de pétrole ($\text{Eb} = 60^\circ\text{-}70^\circ$) puis 10 g de Cl_3Al tout en refroidissant énergiquement dans un mélange réfrigérant. Après une nuit de repos à la température ordinaire, on décompose le mélange réactionnel comme d'habitude. On obtient à la distillation 3 g seulement d'une huile passant entre 180° et 200° sous 10 mm et qui ne cristallise pas. L'action de la semicarbazide provoque la formation d'une semicarbazone cristallisant de l'alcool sous forme de fins cristaux incolores, $F = 223^\circ\text{-}226^\circ$.

La teneur en azote et le point de fusion de ce corps l'identifient à la semicarbazone de l' α -tétralone (pas de dépression du point de fusion par mélange).

Un essai de cyclisation au sein du benzène a donné les mêmes résultats. Nous poursuivons ces recherches dans le sens de la découverte d'une méthode qui nous permette de cycliser de pareils acides γ -arylbutyriques méthoxylés ou tertibutylés. Les résultats de ces recherches seront rapportés incessamment.

(1) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 9, 889; 1943, 10, 151. — (2) Cité par F. MAYER et SIEGLITZ, *Ber.*, 1922, 55, 1838. — (3) *Loc. cit.* — (4) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *C. R.*, 1942, 214, 115. — (5) *Helv. chim. Acta*, 1937, 20, 1155. — (6) Observations personnelles. — (7) *J. amer. chem. Soc.*, 1895, 17, 113. — (8) *Chem. Centralbl.*, 1930, 2, 387.

(École Polytechnique, Paris,
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 56. — Dosage du glucose par acétylation pyridinique; par A. LEMAN (22.6.43).

Les 5 hydroxyles libres de la forme oxydique du glucose s'acétylent assez facilement dans l'acétylation pyridinique. On peut par suite doser le glucose en opérant à 100° avec des mélanges assez riches en anhydride acétique. Mais étant donné la grande facilité d'hydrolyse des groupes acétyles ainsi fixés, il faut éviter cette hydrolyse en ne laissant pas réagir à chaud la solution aqueuse d'acide acétique et de pyridine résultant de l'addition d'eau à la fin de l'opération. Moyennant cette précaution le dosage fournit des résultats très satisfaisants, avec la précision habituelle de l'analyse volumétrique mettant en œuvre d'une part une solution très concentrée d'acide, et d'autre part, un important volume de liqueur normale alcaline.

Nous avons indiqué précédemment (1) notre intention de rechercher une méthode de dosage des sucres basée sur le dosage des hydroxyles libres dans la molécule et nous avons commencé cette recherche par l'étude de l'acétylation pyridinique,

L'application de la technique Delaby-Sabetay (2), à partir d'un mélange acétylant à 33 0/0 d'anhydride acétique, nous avait conduit aux résultats suivants :

- le glucose et le galactose s'acétylent jusqu'à une limite d'environ 90 0/0;
- le saccharose s'acétyle complètement en 30 minutes et le lactose en 3 heures;
- l'amidon et la cellulose ne s'acétylent pas du tout.

M. J. Rabaté (3) avait déjà abordé la question et déterminé ainsi la teneur en hydroxyles d'un certain nombre de glucides. Dans des essais plus approximatifs il avait opéré dans des tubes à essai fermés par des bouchons de liège ou de caoutchouc sur environ 0,15 g de glucide et avec 2 cm³ seulement de mélange acétylant. Il arrive à la conclusion que les résultats sont satisfaisants à 3 0/0 près, sauf pour certains produits à fonction aldéhydrique ou cétonique; mauvais pour le saccharose (80 0/0) ils sont excellents pour le glucose (98 0/0) et le galactose (100 0/0). Il est vrai que, contrairement à la technique courante, il décomposait l'excès d'anhydride acétique à froid et plongeait même le tube dans l'eau glacée.

En vue de préciser ces résultats nous avons repris le problème de l'acétylation pyridinique du glucose. — A 0° elle a fait l'objet d'études systématiques de Behrend (4) en vue de déterminer les deux formes α et β du glucose ainsi que les deux pentacétates correspondants : à partir du glucose ordinaire il obtient un mélange des deux pentacétates -1.2.3.4.6 du d-glucopyranose, l' α , $F = 111^\circ$ (en réalité, $113-114,5$) (5) et le β , $F = 131^\circ$ (en réalité, $134-135,5$), un peu moins soluble dans l'alcool que le premier. Il obtient au maximum un rendement de 90 0/0. Behrend n'admet pas une troisième forme de pentacétate, $F = 86^\circ$, décrite par Tanret, mais on a signalé plus récemment (5) trois autres dérivés pentacétylés : deux -1.2.3.4.5 ($F = 105^\circ$ et 120°) et le -2.3.4.5.6 où le -CHO est libre ($F = 116-118^\circ$).

Nous avons pu préciser (6) les conditions du dosage du glucose par acétylation pyridinique, la condition essentielle étant la décomposition de l'excès d'anhydride acétique par addition de 25 cm³ d'eau froide; des essais systématiques nous ont montré en effet qu'en présence de pyridine le dosage de l'anhydride acétique peut s'effectuer rapidement par HONa N/1, avec virage net de la pnénolphtaléine, sans avoir besoin d'hydrolyser au préalable à l'ébullition.

I. — Acétylation d'après la technique classique avec hydrolyse finale à 100° (Tableau I.)

Nous avons opéré avec des mélanges formés d'un volume d'anhydride acétique R. P. pour deux volumes (mélange à 33 0/0 d'anhydride) ou un volume (mélange à 50 0/0) de pyridine distillée, puis conservée sur OHK solide. Le mélange acétylant qui a servi aux essais 3 et 4 a été effectué à 24°,2 avec 50 cm³ d'anhydride acétique, soit 53,50 g et 100 cm³ de pyridine, soit 97,50 g. La température s'est élevée à 25°,3. Ce mélange à 33 0/0 contient donc 2,35 mol. de pyridine pour 1 mol. d'anhydride acétique. — Le mélange acétylant à 50 0/0 a été effectué, à 20°,5, avec 100 cm³ d'anhydride acétique, soit 108,10 g et 100 cm³ de pyridine, soit 98,90 g. La température s'est élevée à 21°,3. Ce mélange contient 1,18 mol. de pyridine pour 1 mol. d'anhydride.

1. *Marche générale des essais.* — Afin d'obtenir $(N - n) = 10$ cm³ dans le cas d'acétylation complète, nous introduisons dans un ballon à saponification environ 1/500 mol., soit 0,36 g, de glucose anhydre pur et sec ($F. 146^\circ$) dosant 100,6 0/0 à la méthode de Bertrand, et nous versons à la pipette à un trait 5 cm³ de mélange acétylant, soit un excès d'anhydride de 75 0/0 (mélange à 33 0/0) ou de 160 0/0 (mélange à 50 0/0). On ne constate pas d'échauffement.

A froid le glucose ne se dissout d'abord pratiquement pas, puis il disparaît peu à peu. — A 100° (ballon plongeant dans le bain-marie bouillant) il y a dissolution assez rapide, en 6 à 10 minutes, pourvu qu'on ait soin d'agiter de temps en temps. Il faut ici encore faire remarquer l'importance d'une agitation fréquemment répétée dans le cas de dérivés qui ne sont pas très solubles par eux-mêmes dans les mélanges acétylants; dans le cas du glucose, en l'absence de toute agitation, il reste du solide non dissous après 30 minutes, il ne disparaît entièrement qu'après 1 heure.

Après le temps convenable, par le sommet du tube réfrigérant, nous introduisons dans la solution incolore ou légèrement jaunâtre l'eau nécessaire pour l'hydrolyse de l'excès d'anhydride (eau froide dans les essais 1 à 7, eau chaude dans les essais 8 à 13) : soit 50 cm³ d'après la technique Delaby-Sabetay, soit 25 cm³ afin de pouvoir effectuer le dosage dans le ballon lui-même sans être obligé de transvaser à cause du volume de la solution. — On maintient 15 minutes à 100°; la solution jaunit plus ou moins fortement.

Après refroidissement on observe la formation de dépôts le plus souvent huileux et collant sur les parois, parfois cristallisés, parfois les deux en même temps (essai 9). Les liqueurs sont limpides mais colorées plus ou moins fortement : jaunes dans les essais avec mélange à 33 0/0, jaune brun clair dans les essais avec mélange à 50 0/0.

Quand on dose ensuite l'acide acétique par HONa N/1 en présence de quelques

gouttes de phénolphtaléine à 2 0/0 les virages sont en général nets, malgré la coloration jaune qui masque légèrement celle de la phtaléine; dans l'essai 8, le virage a été un peu plus délicat à observer. — Nous avons d'ailleurs vérifié fréquemment en continuant le dosage jusqu'à la touche rose persistant sur papier à la phénolphtaléine. Pendant ce dosage les dérivés huileux durcissent, puis se détachent peu à peu des parois, et finalement forment un solide généralement bien cristallisé. — Contrairement à ce qui se passe dans l'acétylation des phénols et des naphthols la coloration rosée due à la phtaléine disparaît assez rapidement, en 10 à 20 minutes, ce qui s'explique par la saponification rapide du glucose acétylé par les solutions alcalines diluées et à froid: nous avons pu en effet saponifier, par addition progressive de OHNa , une grande partie des groupements acétylés.

Nous *filtrons* alors le dérivé acétylé et le lavons soit à l'eau tiède (env. 55°) dans les essais 3 et 4, soit à l'eau froide dans les autres essais. Dans le filtrat nous *dosons par retour* après ébullition de 5 à 10 cm^3 de SO_3H , N/1. Nous avons constaté que ce dosage par retour ne peut servir au *calcul* du taux d'acétylation car les chiffres obtenus sont supérieurs à ceux de l'essai à blanc de quantités importantes et variant de 0,40 à 1,00 cm^3 , correspondant à une diminution du taux de 4 à 10 0/0.

TABLEAU I. — *Acétylation pyridinique du glucose, avec hydrolyse finale à 100° , 15 minutes.*

N° de l'essai	Conditions		eau (cm³)	poids (g)	N-n (cm³)	Taux d'acéty- lation	Produits obtenus	
							Poids	F
Mélange acétylant à 33 0/0 d'anhydride.								
1	100°	30 min.	50	0,3606	8,41	84,0	—	—
2	100°	60 —	50	0,3594	9,17	91,9	—	—
3	100°	60 —	25	0,3625	8,71	86,7	0,10	91*
4	100°	60 —	25	0,3600	9,13	91,5	0,25	113*
5	100°	120 —	50	0,3597	8,86	88,8	—	—
6	100°	180 —	50	0,3681	9,31	91,1	—	—
7	25°	30 —	50	0,3630	3,72	36,9	—	—
Mélange acétylant à 50 0/0 d'anhydride.								
8	100°	10 min.	25	0,3652	9,33	91,9	0,30	109*
9	100°	20 —	25	0,3700	9,50	92,5	0,35	102*
10	100°	30 —	25	0,3703	9,63	93,7	0,30	106*
11	100°	30 —	25	0,3630	9,42	93,5	0,35	115*
12	100°	45 —	25	0,3621	9,42	93,7	0,25	108*
13	100°	60 —	25	0,3637	9,75	96,5	0,15	118*

2. *Résultats.* — Les taux d'acétylation ont été calculés d'après la formule:
$$t = \frac{(N-n) \cdot 180,16}{10 \times 5 \times p} = \frac{3,603 (N-n)}{p}$$
 où N et n représentent le nombre de cm^3 de OHNa N/1 versés soit dans un essai à blanc, soit dans l'essai d'un poids p de glucose.

Dans tous les cas l'acétylation semble incomplète.

a) Avec le mélange à 33 0/0 d'anhydride elle atteint un maximum de 91-92 0/0; mais on ne peut tirer de conclusion sur l'influence de la durée de chauffage de l'essai: un chauffage de 60 minutes conduit à deux taux très voisins de 91,9 et 91,5, mais aussi à un taux de 86,7 (essais 2, 3 et 4); un chauffage de 120 minutes conduit au taux de 88,8 (essai 5), mais un chauffage de 180 minutes au taux de 91,1 (essai 6). — Ces résultats, très décevants à première vue, s'expliquent facilement si, comme nous le démontrons plus loin, le glucose, d'abord pentacétylé à 100 0/0, perd ensuite une partie de ses groupes acétyles dans l'action de l'eau à 100° : les taux obtenus dépendent surtout de la rapidité de cette hydrolyse. Des essais ultérieurs nous ont permis de constater que cette hydrolyse croît régulièrement avec le temps; une durée de chauffage variant d'une ou deux minutes, ou le refroidissement plus ou moins rapide, suffisent à expliquer les écarts signalés;

b) Avec le mélange à 50 0/0 d'anhydride nous pouvons faire les mêmes remarques: de plus, l'hydrolyse dans ce milieu contenant plus d'acide acétique et moins de pyridine conduisant à des taux un peu plus élevés, généralement 93 à 94 0/0, c'est une indication de ce que la pyridine serait l'agent principal de cette hydrolyse.

Les dérivés acétylés, filtrés et lavés avant le dosage par retour, sont blancs. — Leur poids est assez faible vis-à-vis du rendement théorique: un taux de 100 0/0 en pentacétate correspond à 0,78 g (1/500 mol). Mais il faut tenir compte d'une part de la solubilité des pentacétates: dans l'eau à 18° (7) pour l' α , 1/655,5; pour le β , 1/1175; comme d'autre part les taux sont inférieurs à 100 0/0 il peut y avoir aussi des tétracétates... également solubles. Quant aux points de fusion, ils sont extrêmement variables, comme l'avaient constaté Behrend et Roth (8) et

II. — *Acétylation pyridinique avec hydrolyse à froid* (Tableaux II et III).

1. *Description des essais.* — Pour l'acétylation elle-même nous avons opéré comme précédemment, soit avec le mélange à 33 0/0, soit avec le mélange à 50 0/0 d'anhydride. Nous avons fait varier la température; en plus des séries à 100°, nous en avons effectué d'autres à 75°, à 50°, et à température ordinaire.

TABLEAU II. — *Acétylation pyridinique du glucose, avec hydrolyse finale par 25 cm³ d'eau froide.*

N° de l'essai	Conditions		Poids (g)	N-n (cm³)	Taux d'acéty- lation	Produits obtenus	
						Poids	F
Mélange acétylant à 38 0/0 d'anhydride.							
1	100°	15 min.	0,3606	9,60	96,0	0,45	107°
2	100°	30 —	0,3628	9,59	95,3	0,35	125°
3	100°	45 —	0,3640	9,86	97,7	0,35	123°
4	100°	90 —	0,3621	10,11	100,7	0,40	120°
5	100°	120 —	0,3656	10,06	99,5	0,30	113°
6	75°	10 —	0,3605	8,76	87,6	0,50	111°
7	75°	45 —	0,3617	9,86	93,3	0,60	101°
8	75°	90 —	0,3624	9,68	96,3	0,55	119°
9	75°	150 —	0,3625	9,72	96,7	0,65	121°
10	50°	15 —	0,3621	7,34	73,1	0,15	118°
11	50°	30 —	0,3600	8,76	87,8	0,60	102°
12	50°	60 —	0,3641	9,48	98,9	0,60	114°
13	50°	150 —	0,3692	9,87	96,4	0,50	107°
14	22°	60 —	0,3666	7,91	77,8	0,10	99°
15	22°	120 —	0,3622	9,19	91,5	0,90	95°
Mélange acétylant à 50 0/0 d'anhydride.							
16	100°	0 min.	0,3696	0,27	2,6	—	—
17	100°	5 —	0,3670	9,49	98,1	0,30	109°
18	100°	10 —	0,3647	10,13	100,2	0,55	111°
19	100°	20 —	0,3685	10,17	99,5	0,60	109°
20	100°	80 —	0,3609	10,03	100,2	0,60	116°
21	100°	45 —	0,3632	10,14	99,3	0,50	113°
22	100°	60 —	0,3650	10,11	99,9	0,55	114°
23	100°	90 —	0,3688	10,34	102,5	0,55	113°
24	100°	110 —	0,3685	10,34	101,1	0,45	118°
25	15°	24 h.	0,3655	10,01	98,7	0,50	95°
26	25°	0 min.	0,3660	0,29	2,85	—	—

A froid le glucose se dissout peu à peu : à 22° et avec mélange à 33 0/0, il est presque entièrement dissous en 90 minutes (essai 15); mais à 15° et avec mélange à 50 0/0 il reste encore le 1/5 après 6 heures, et après 24 heures il est complètement dissous (essai 25). — A 50° il se dissout en 20 à 30 minutes; à 75°, en 15 à 25 minutes.

Après le temps convenable nous sortons le ballon du bain-marie et nous ajoutons 25 cm³ d'eau froide afin d'arrêter l'action de l'anhydride acétique : les essais 16 et 26 démontrent en effet qu'en présence d'eau l'acétylation du glucose est pratiquement nulle à froid ou à chaud. Ces essais ont été effectués en dissolvant le glucose dans 25 cm³ d'eau, puis en versant dans cette solution les 5 cm³ de mélange acétylant. Dans l'essai 16 on porte 15 minutes à 100°; dans l'essai 26 on laisse 6 heures en contact à froid avant le dosage.

On constate la formation d'une émulsion et, peu à peu, la séparation d'un *filtrat* pratiquement incolore, au contraire de ce qui se passait avec la technique classique, et d'une *huile* qui devient pâteuse puis se solidifie.

Dans le dosage de l'acide acétique on observe des virages très nets, mais ici encore la coloration rosée de la phthaléine disparaît rapidement, en 10 à 30 minutes. Nous filtrons alors et lavons le dérivé acétylé, ordinairement à l'eau froide, à l'eau tiède dans les essais 1 à 6 et dans l'essai 15. — Les dosages par retour donnent lieu aux mêmes remarques que plus haut.

2. *Résultats.* — Du tableau II nous pouvons faire ressortir les résultats suivants, qui apparaissent mieux encore sur les courbes représentant les vitesses d'acétylation.

Contrairement à ce qu'on avait obtenu avec la technique courante les essais comportant la décomposition de l'excès d'anhydride acétique par de l'eau froide montrent qu'on peut atteindre l'acétylation complète. En tenant compte de ce que les erreurs absolues ne permettent pas de garantir les taux avec une précision supérieure à 1 0/0, on voit que l'acétylation est complète à 100° en 10 minutes avec le mélange à 50 0/0 et en 90 minutes avec le mélange à 33 0/0; à 75° et à 50° elle n'atteint encore que 96-97 0/0 après 150 minutes; à température ordinaire (15°) elle est presque complète, 99 0/0, après 24 heures.

L'influence de la température d'acétylation se remarque bien sur les essais avec mélange à 33 0/0 : le taux d'acétylation croît avec la température, surtout pour des durées n'excédant pas 45 minutes. A 100° le taux est déjà de 96 0/0 après 15 minutes (essai 1) tandis qu'à 75° il n'est que de 87,6 0/0 après 10 minutes (essai 6) et 93,3 0/0 après 45 minutes (essai 7), et à 50° il n'est que de 73 0/0 après 15 minutes (essai 10) 87,8 0/0 après 30 minutes (essai 11) et 93,9 0/0 après 60 minutes (essai 12). — A froid (22°) l'acétylation est quand même assez rapide : 77,8 0/0 après 60 minutes et 91,5 0/0 après 120 minutes (essais 14 et 15).

Un examen attentif des résultats montre qu'après 60 minutes il n'y a plus grande différence dans les taux d'acétylation à 50 et à 75°. La raison peut en être cherchée dans la *solubilité* du glucose : nous avons fait observer qu'il ne se dissout que peu à peu ; avec une agitation régulière (toutes les deux minutes environ) la dissolution est complète, en moyenne, après 8 minutes à 100°, 20 minutes à 75°, 25 minutes à 50°, 120 minutes à 22°. D'après une remarque de M. Ch. Prévost à l'auteur, cette question de la solubilité doit jouer un grand rôle dans l'estérification pyridinique en général. — On peut remarquer que l'acétylation du glucose est déjà bien rapide à froid pour la partie dissoute ; nous avons déjà observé que les naphthols, qui se dissolvent en quelques secondes dans le mélange acétylant, fournissent après 15 minutes de contact à froid un taux de 99,3 0/0 avec le mélange à 50 0/0 et un taux de 98 0/0 avec le mélange à 33 0/0, donc une acétylation presque complète provoquée par le contact intime des réactifs dû à l'excellente solubilité (9).

Le poids des acétates de glucose isolés est évidemment plus important quand on lave les précipités à l'eau froide ; les points de fusion sont très variables, de 95° à 125°.

3. *Recherches en vue d'obtenir une plus grande précision.* — On peut difficilement garantir une précision supérieure à 1 0/0, surtout dans le cas du mélange à 50 0/0 d'anhydride. Malgré les grandes précautions qu'on prend dans la mesure des 5 cm³ à la pipette à un trait et rappelées par MM. Delaëy et Sabetay (10), notamment en ajustant au trait supérieur par du papier-filtre et en essuyant les bords extérieurs de la pipette, il n'est pas possible d'espérer une *erreur absolue* inférieure à 0,01 cm³. Parmi les nombreuses causes d'erreur, surtout quand on exécute des séries d'essais assez prolongées, nous pouvons indiquer : les variations de la densité du mélange acétylant découlant des variations, même minimales, de la température extérieure ; la quantité variable de liquide restant attaché sur les parois de la pipette, même parfaitement propre.

Or une erreur absolue de 0,01 cm³ sur la prise d'essai de 5 cm³, soit une erreur relative de 1/500, entraîne une *erreur absolue* de 0,10 cm³ de OHNa N/1 puisque 5 cm³ de mélange à 50 0/0 correspondent à environ 52,50 cm³ de solution normale d'alcali. — Comme l'essai à blanc est soumis aux mêmes erreurs et que le taux d'acétylation est calculé sur la différence entre les quantités d'alcali utilisées dans ces deux essais, on arrive à 0,20 cm³ comme limite supérieure de l'erreur absolue découlant de la prise d'essai. — En supposant que sur les 50 cm³ de OHNa versés dans le dosage on ne fait pas d'erreur absolue supérieure à 0,02 cm³ chaque fois, l'erreur totale serait 0,24 cm³, conduisant à une erreur absolue de 2,4 sur le taux, puisque (N-n) = 10 cm³ correspond à un taux de 100 0/0. — Nous concluons finalement qu'en travaillant avec grand soin et en supposant que les erreurs absolues se contredisent en partie, on ne peut guère espérer une précision supérieure à 1 0/0 sur les taux.

Pour remédier à toutes ces causes d'erreur, nous avons eu souvent recours à deux essais à blanc effectués l'un dans les débuts, l'autre vers la fin, de la série d'essais : nous prenons alors la moyenne de ces résultats comme terme de comparaison. Mais pour éliminer la plus importante des causes d'erreur, celle de la prise d'essai du mélange acétylant, il faut peser cette prise d'essai, ce qui amène à calculer N pour chaque essai. — Le tableau III indique quelques essais d'une série.

TABLEAU III. — Acétylation du glucose, avec pesée de la prise d'essai du mélange à 50 0/0.

N° de l'essai	Conditions	Glucose (g.)	Mélange acétylant (g.)	n (cm ³)	N calculé	(N-n)		Taux	
						méthode ordinaire	calculé	méthode ordinaire	d'après pesées
27	100°, 15 min.	0	5,1532	52,64					
28	à froid	0	5,1603	52,64					
29	moyenne à blanc	0	5,1567	52,64	52,64				
30	100°, 60 min.	0,3687	5,1635	42,45	52,71	10,19	10,26	99,6	100,3
31	100°, 90 —	0,3599	5,1727	42,86	52,80	9,78	9,94	97,9	99,5
32	100°, 120 —	0,3632	5,1625	42,81	52,70	9,83	9,89	97,5	98,1

Pour calculer N nous prenons pour base la moyenne des deux essais à blanc (27 et 28), ici $N = 52,64$ pour un poids moyen de 5,1567 g (29); donc 1 mmg de mélange acétylant correspond à 0,0102 cm³ de OHNa N/1. Nous évaluons alors en mmg la différence du poids de la prise d'essai d'avec celui de l'essai à blanc : pour l'essai 30, par exemple, cette différence est de + 6,8 mmg; puis ensuite la quantité d'alcali correspondante : ici $6,8 \times 0,012 = 0,07$ cm³; d'où la valeur de N , $52,64 + 0,07 = 52,71$. Nous indiquons dans le tableau les taux trouvés d'après la méthode usuelle des prises d'essai en volume, c'est-à-dire en adoptant dans tous les essais la valeur de N fourni par l'essai à blanc, et les taux calculés d'après la méthode des pesées; ces taux sont ici augmentés de 0,7 (essai 30), 1,6 (essai 31) et 0,6 (essai 32).

Conclusions. — 1° L'acétylation pyridinique peut être utilisée pour le dosage du glucose à deux conditions : d'une part opérer l'acétylation à 100°, soit pendant 10 à 15 minutes avec un mélange à 50 0/0 d'anhydride, soit pendant 90 minutes avec un mélange à 33 0/0; d'autre part décomposer l'excès d'anhydride par addition de 25 cm³ d'eau froide. On dose alors l'acide acétique par OHNa N/1 en présence de pbénolphtaléine jusqu'à coloration rose persistant au moins 5 minutes;

2° Les groupements acétylés des dérivés obtenus sont facilement hydrolysables. — Cette désacétylation se produit déjà par action, à 100°, de la solution aqueuse acétique-pyridinique provenant de l'addition d'eau à la fin de la réaction; elle est par contre négligeable à froid. — Des essais en cours démontrent que cette hydrolyse continue à s'accroître avec le temps de chauffe; elle ne s'arrête pas à une limite et notamment pas, comme on aurait pu le prévoir *a priori*, à la limite de 80 0/0; on peut en conclure que l'hydrolyse ne s'attaque pas seulement au groupe acétyle du carbone pseudo-réducteur qui est moins solidement attaché que les autres, mais encore aux acétates des fonctions alcool;

3° La saponification de ces dérivés acétylés du glucose est facilement réalisée, à froid, avec une solution, même très diluée, de soude;

4° Dans les acétylations incomplètes les taux d'acétylation sont rapidement très importants et semblent dépendre beaucoup plus de la solubilité du glucose que de la température de réaction. — Ces taux sont voisins de 95 0/0 après acétylation, à 100°, pendant 5 minutes avec le mélange à 50 0/0 d'anhydride, ou pendant 15 minutes avec le mélange à 33 0/0; ils sont voisins de 90 0/0 après acétylation avec le mélange à 33 0/0, soit pendant 10 minutes à 75°, ou 30 minutes à 50°, ou 120 minutes à 22°;

5° En présence d'eau le glucose ne s'acétyle pratiquement pas : environ 3 0/0 à froid ou à chaud, alors que les naphthols α et β , en suspension dans l'eau, s'acétylent, à chaud, jusqu'à 15 0/0 (11);

6° Pour obtenir une plus grande précision dans la recherche des taux d'acétylation il est préférable de peser les prises d'essai de mélange acétylant.

(1) A. LEMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 703-704; *C. R.*, 1942, 214, 84-87. — (2) R. DELABY et S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 1716-1724. — (3) J. RABAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 2, 2112-2116. — (4) R. BEHREND et P. ROTH, *Ann.*, 1904, 331, 359-382; BEHREND, *Ann.*, 1907, 353, 106-110. — (5) Cf. *Traité de Chimie organique*, Paris, 1938, 2, 329 et 351-352. — (6) *Communication Soc. Chim.*, Lille, 5 février 1943. — (7) Cf. TOLLENS, *Les hydrates de carbone*, Dunod et Vicq, Paris, 1896, 414. — (8) BEHREND et ROTH, *loc. cit.*, 365 seq. — (9) A. LEMAN, *Ann. Chim.*, 1938, [11], 9, 387-388. — (10) DELABY-SABETAY, *loc. cit.*, 1720. — (11) A. LEMAN, *Ann. Chim.*, *loc. cit.*, 391.

(Laboratoire de Chimie Organique,
Faculté libre des Sciences de Lille).

N° 57. — Variation de la densité optique au cours de la neutralisation progressive de certains hydrosols à réaction acide; par A. BOUTARIC et M^{me} ANGLADE (4.10.43).

Les auteurs ont étudié comment varie la densité optique des solutions colloïdales de gomme-gutte, de résine-mastic, de colophane, de benjoin, de sulfure d'arsenic, au cours de leur neutralisation par addition de soude. Quand la concentration en soude croît, la densité optique initiale éprouve une variation complexe, la courbe qui les traduit pouvant présenter un premier maximum suivi d'un premier minimum et d'un deuxième maximum pour atteindre une valeur limite très faible. D'ailleurs la densité optique du mélange varie en fonction du temps : elle diminue d'abord en fonction du temps, passe par un minimum et croît ensuite pour tendre vers une valeur limite. Dans tous les cas, on constate que pour des concentrations en soude comprises entre deux valeurs variables avec la nature et la concentration de la solution colloïdale, le mélange atteint presque instantanément une densité optique très faible qui ne varie plus ensuite sensiblement en fonction du temps. Des résultats analogues s'observent par addition de divers sels plus ou moins hydrolysés en solution aqueuse : CO_3Na , CO_3NaH , $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$; mais il peut être nécessaire, pour atteindre les densités optiques limites, de disposer les mélanges dans une étuve à 33° pendant un temps plus ou moins long.

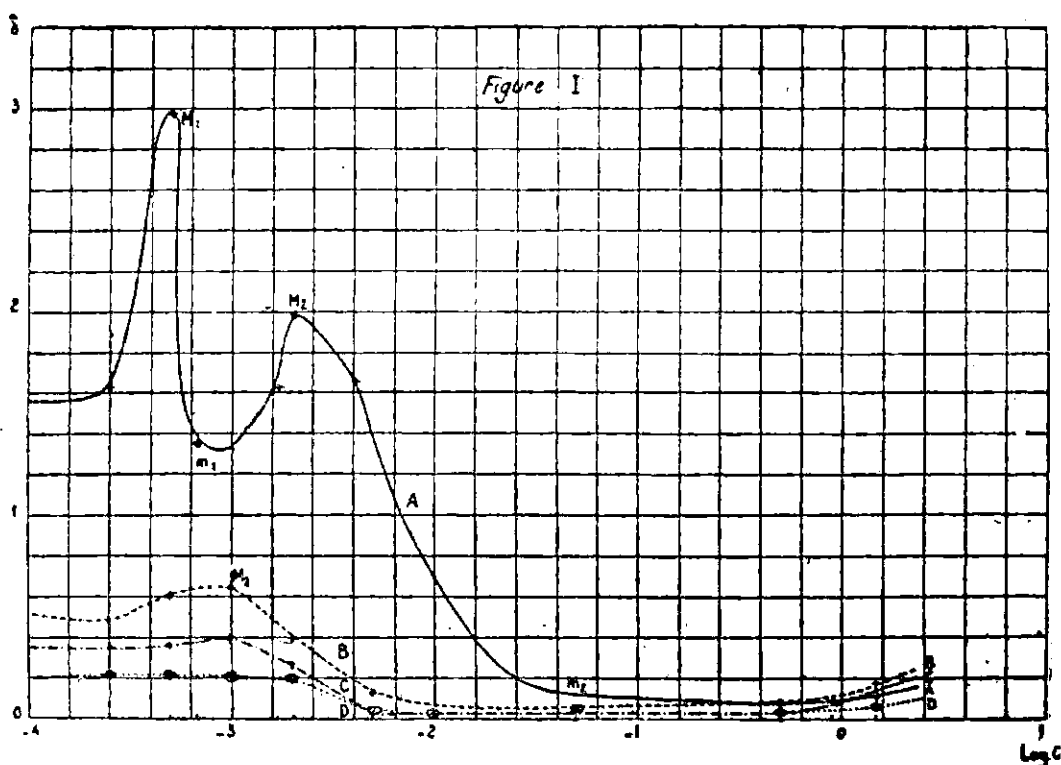
Dans des recherches antérieures, l'un de nous (1) ayant suivi la neutralisation progressive de divers hydrosols à réaction acide sous l'influence d'une addition de soude par des déterminations du coefficient pH et par des mesures de tensions interfaciales en présence de sapamine, a été amené à reconnaître que la neutralisation de micelles colloïdales à réaction acide par une base forte se produit grâce à un mécanisme assez différent de celui qui intervient dans la neutralisation d'un acide ordinaire. Afin de compléter les renseignements ainsi obtenus, il nous a paru intéressant de reprendre une étude analogue par des mesures de la densité optique des mélanges d'hydrosols et de solution de soude.

Les expériences ont porté sur des suspensions colloïdales de gomme-gutte, de résine-mastic, de colophane, de benjoin, préparées par dilution dans l'eau de solutions alcooliques de ces résines et sur un sel de sulfure d'arsenic. A 25 cm² de l'hydrosol on ajoutait un volume égal d'une solution de soude de concentration c en soude, et on déterminait aussitôt après la densité optique du mélange à l'aide du photomètre de Vernes, Bricq et Yvon ou du spectrophotomètre de Jobin et Yvon à mesure visuelle. Comme la densité optique de certains mélanges évolue rapidement, on a suivi les variations de cette densité optique pendant un certain temps (1 heure) de manière à en déduire par extrapolation la valeur de la densité optique initiale (aussitôt après le mélange). Pour chacun des mélanges réalisés, on a étudié la densité optique en fonction du temps, les mélanges étant maintenus à la température du laboratoire (18°) ou dans une étuve à 33°. Sur chacun des mélanges on déterminait le coefficient pH par la méthode de l'électrode à quinhydrone.

Étude des suspensions de gomme-gutte.

Les expériences ont porté sur quatre suspensions renfermant respectivement 1,7 (A), 0,9 (B), 0,7 (C), 0,35 (D) grammes de gomme-gutte par litre, qu'on diluait à volumes égaux avec des solutions de soude de concentration croissante.

1° *Variation de la densité optique initiale en fonction de la concentration en soude.* — Les courbes de la figure 1 représentent comment varie la densité optique initiale en fonction du logarithme de la concentration en soude réalisée dans le mélange. Pour le mélange A la densité optique initiale croît d'abord en fonction de c , passe par un premier maximum M_1 , diminue ensuite jusqu'à un minimum m_1 , croît à nouveau jusqu'à un second maximum M_2 , puis décroît jusqu'à un second minimum très aplati m_2 , correspondant à une densité optique bien plus faible que m_1 , puis croît ensuite légèrement.



(1) A. LOUTANIC et M. BRETON, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1939, 2, 274.

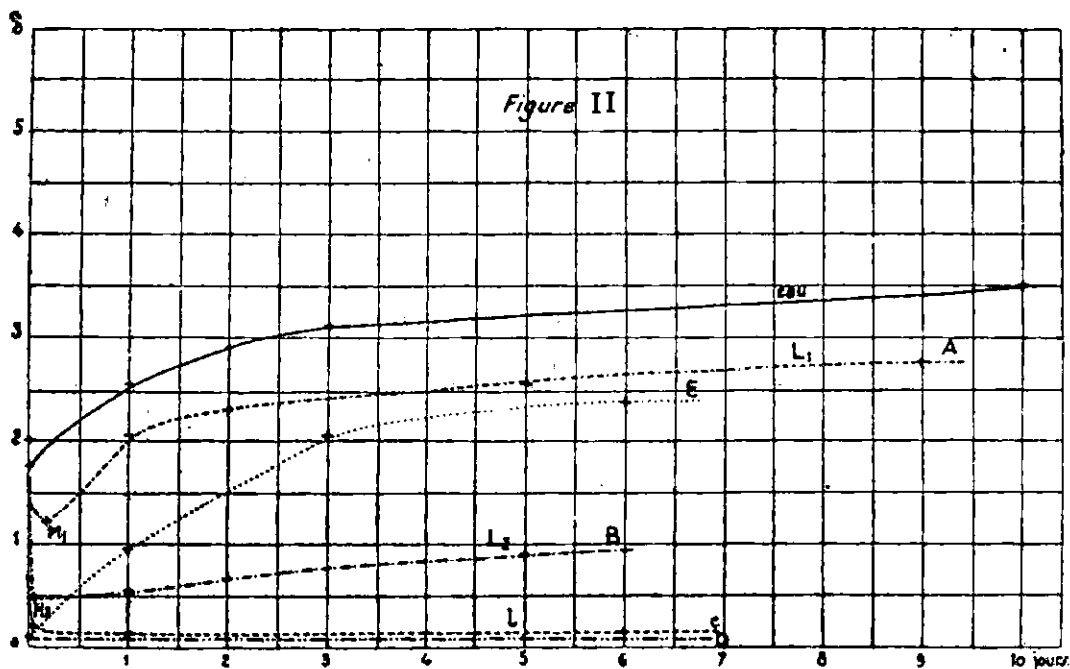
Pour le mélange B, le premier maximum M_1 n'est pas observé, mais on constate nettement le second maximum M_2 , ainsi que le second minimum m_2 plus aplati encore que pour le mélange A.

Pour le mélange C on a des variations analogues, toutes les ordonnées étant réduites.

Les variations sont encore plus atténuées mais analogues pour le mélange D.

2° *Variation de la densité optique en fonction du temps.* — D'une façon générale, la densité optique des mélanges réalisés varie en fonction du temps, d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Mais l'allure de ces variations dépend beaucoup de la teneur en soude.

a) Pour de faibles teneurs en soude, la densité optique diminue d'abord en fonction du temps, atteint un certain minimum μ_1 puis croît à nouveau et tend vers une valeur limite L_1 (courbe A de la fig. II).



b) Lorsque la teneur en soude augmente, on observe une variation analogue (courbe B) mais dans laquelle le minimum μ_2 est plus vite atteint et correspond à une ordonnée plus faible; il en est de même de la valeur limite L_2 .

c) A mesure que la concentration en soude augmente la valeur limite L se rapproche de plus en plus du minimum μ , l'un et l'autre étant atteint de plus en plus rapidement. A partir d'une certaine concentration a en soude, la valeur limite et le minimum sont pratiquement confondus et obtenus instantanément (courbe C).

d) Le même phénomène se produit pour des concentrations en soude supérieures a : la densité optique du mélange baisse presque instantanément jusqu'à une certaine valeur l qu'elle conserve indéfiniment (courbe D).

e) Il en est ainsi jusqu'à une certaine concentration b en soude. Pour les valeurs supérieures à b , la densité optique du mélange, après avoir atteint à peu près instantanément une valeur très voisine de l , croît ensuite lentement en fonction du temps et la solution colloïdale est le siège d'une floculation partielle.

Il résulte de cette analyse qu'entre les concentrations a et b , la densité optique du mélange de gomme-gutte et de soude atteint très rapidement une valeur très faible, et demeure ensuite invariable; tout se passe comme si la gomme-gutte avait été dissoute par la soude, à l'exception d'un très léger résidu inattaquable.

3° *Influence de la concentration de la suspension.* — Le tableau I donne les valeurs des teneurs a et b en soude qui délimitent la zone de stabilité du mélange pour des solutions colloïdales de gomme-gutte de diverses concentrations et les valeurs des coefficients pH des mélanges correspondant à ces teneurs.

TABLEAU I.

Concentrations	a	b	$pH(a)$	$pH(b)$
(A) 1,7	0,04 N	0,9 N	14	15,5
(B) 0,9	0,02 N	0,25 N	11,6	14
(C) 0,7	0,005 N	0,5 N	10	15,6
(D) 0,35	0,005 N	1 N	10,2	14,5

4° *Interprétation.* — L'introduction d'une petite quantité de soude dans la suspension peut donner lieu à une fixation préférentielle des ions Na^+ ou OH^- , mais elle s'accompagne également d'une neutralisation des acides de la gomme avec formation de sels solubles, ce qui explique que la densité optique diminue progressivement en fonction du temps. Cette action chimique se produit rapidement.

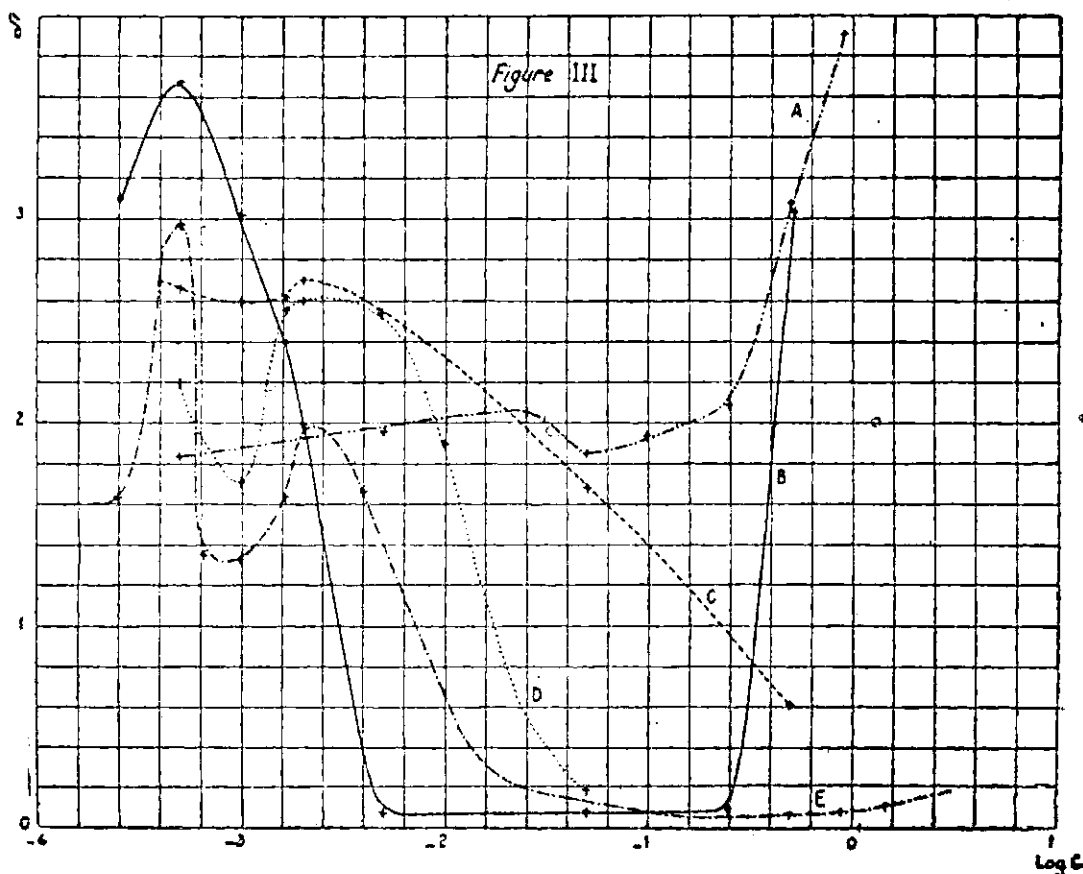
Lorsqu'elle est terminée, les granules restants de gomme-gutte, qui se trouvent en présence d'un électrolyte, en fixent les cathions par un phénomène d'adsorption préférentielle. La diminution de charge des granules entraîne leur agglomération et un accroissement lent de la densité optique; un état d'équilibre s'établit lorsque les phénomènes d'adsorption et d'agrégation sont terminés. La densité optique limite résultant de cette agrégation dépend de la concentration en granules de la suspension après qu'est terminée l'action chimique de la soude et l'on conçoit que cette densité optique limite puisse aller en diminuant à mesure que croît la quantité de soude introduite.

Il arrive un moment où la quantité de soude est juste suffisante pour neutraliser les fonctions acides de la gomme-gutte, en sorte que les acides qu'elle renferme sont intégralement transformés en sels solubles de sodium; c'est ce qui se produit pour la concentration a en soude.

La solution renferme alors une fine suspension d'un résidu résineux sans action sur la soude et du guttate de sodium dissocié en ses ions. Si l'on continue à faire croître la concentration en soude, il se produit une rétrogradation dans la dissociation et il arrive un moment où celle-ci devient pratiquement nulle. Les molécules de guttate de sodium se groupent alors lentement autour des ions libres présents dans la solution en fournissant une solution colloïdale dont la densité optique croît progressivement en fonction du temps et qui peut donner lieu à une floculation partielle.

Étude des suspensions de résine-mastic, de benjoin, de colophane et d'un sol de S_2As_2

Une étude analogue a été faite sur des suspensions de résine-mastic (2,4 g par litre) A, de colophane (2,2 g par litre) B, de benjoin (4,8 g par litre) C, d'un sol de S_2As_2 (10,8 g. par litre) D, dont les résultats sont consignés dans le tableau II. Les courbes qui représentent les variations de la densité optique initiale en fonction de la concentration en soude réalisée dans le mélange fig. III, sont analogues à celles que fournissent les suspensions de gomme-gutte (1,7 g par litre) E. Dans tous les



cas, pour des valeurs très élevées de la concentration en soude, les courbes présentent un minimum assez aplati, l'allure de ces courbes dépendant d'ailleurs de la concentration de la suspension envisagée.

TABLEAU II.

C (soude)	mastic		gomme-gutte		colophane		Benjoin		S ₂ As ₂	
	pH	δ	pH	δ	pH	δ	pH	δ	pH	δ
0	5,28	1,77	5,28	1,75	4,47	2,20	3,43	2,69	3,01	2,27
0,25.10 ⁻³ N	"	"	6,6	1,63	6	3,10	"	"	"	"
0,5	7,13	1,83	7,54	2,98	6,65	3,68	3,93	2,66	3,24	2,20
0,666	"	"	8,30	1,35	"	"	"	"	"	"
1	"	"	8,8	1,33	7,56	3,02	4,83	2,59	4,8	1,71
1,66	"	"	9,1	1,63	8,44	2,39	5,05	2,61	6,66	2,56
2	"	"	10,5	1,99	"	"	5,26	2,71	7,70	2,61
4	"	"	10,9	1,66	"	"	"	"	"	"
5	10,18	1,96	"	"	10,3	0,08	9,2	2,54	8,83	2,53
10	"	"	"	"	"	"	"	"	9,69	1,90
25	11,23	2,06	"	"	"	"	"	"	"	"
50	"	"	"	"	12,04	0,09	11,9	1,69	12,9	0,19
100	12,04	1,85	"	"	"	"	"	"	"	"
125	12,06	1,94	"	"	"	"	"	"	"	"
200	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
250	13,8	2,09	"	"	13,8	0,10	"	"	"	"
500	15	3,07	14,8	0,07	15	3,04	15,9	0,62	"	"
1000	15,2	3,91	15,2	0,09	"	"	"	"	"	"
1500	floc.	"	"	"	15,2	4,59	"	"	"	"

En fonction du temps, la densité optique d'un mélange de suspension des diverses résines et de soude éprouve une variation analogue à celle indiquée pour la gomme-gutte; mais la diminution en fonction du temps constatée peu après la réalisation du mélange, très nette pour la colophane, la résine-mastic, le sulfure d'arsenic, est à peine sensible pour le benjoin. Dans tous les cas, on constate que pour des concentrations en soude comprises entre deux limites a et b variables avec la nature et la concentration de la suspension le mélange atteint presque instantanément une densité optique très faible qui ne varie plus sensiblement en fonction du temps; au delà d'une concentration b assez mal délimitée on observe un accroissement de la densité optique en fonction du temps qui peut s'accompagner d'une floculation (très nette avec les suspensions de colophane).

Action sur les suspensions de gomme-gutte de divers sels sodiques.

Les résultats précédents nous ont conduits à envisager l'action que sont susceptibles d'exercer sur les suspensions de gomme-gutte divers sels plus ou moins hydrolysés en solutions aqueuses: CO_3Na , CO_2NaH , $\text{B}_2\text{O}_3\text{Na}$. Cette action est tout à fait comparable à celle exercée par la soude. Pour de faibles concentrations de ces divers sels, la densité optique décroît d'abord jusqu'à un minimum, puis remonte jusqu'à une certaine valeur limite qui diminue à mesure que croît la concentration du sel. A partir d'une certaine concentration saline, on n'observe plus qu'une diminution de densité optique celle-ci pouvant atteindre une valeur très faible. Avec des suspensions de gomme-gutte de 0,8 g par litre, mélangées à volumes égaux aux diverses solutions salines, l'éclaircissement définitif se produit pour des concentrations c de ces sels dans le mélange et des valeurs du coefficient pH de l'ordre de grandeur suivant:

TABLEAU III.

Sels	c	pH
NaOH	0,005 N	10
CO_3Na	0,005	9,4
$\text{B}_2\text{O}_3\text{Na}$	0,05	9,1
CO_2NaH	0,05	8,9
$\text{PO}_3\text{Na}_2\text{H}$	0,5	8,5

L'éclaircissement n'est généralement pas instantané, sauf pour la soude, mais il apparaît après un séjour de quelques heures du mélange dans une étuve à 33°.

Pour le bicarbonate et le borate, on a étudié l'influence qu'exerce sur le phénomène, la présence de gélatine ou de sérum albumine. Les mélanges ont été réalisés à partir de suspensions de gomme-gutte à 1,2 g par litre mélangées à volume égaux avec une solution de sel de concentration c , renfermant soit 2,5 g de gélatine iso-électrique, soit 20 g de sérum albumine de cheval (produit commercial ordinaire) par litre. Le tableau IV donne les valeurs initiales et les valeurs finales de la densité optique en l'absence de colloïdes protecteurs (δ_0) ou en présence de ces colloïdes (δ_1).

TABLEAU IV.

Solutions de bicarbonate.

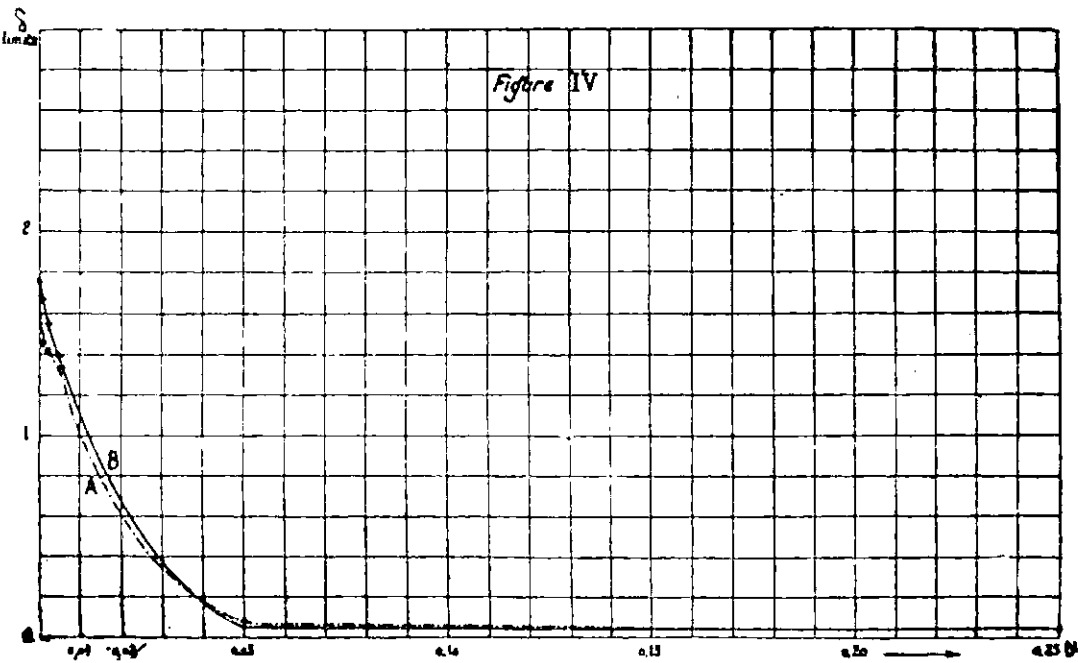
c	Gélatine			
	δ initial		δ limite	
	δ ₀	δ ₁	δ ₀	δ ₁
0	1,15	1,33	1,76	1,76
0,001 N	0,96	1,32	1,46	1,68
0,002	0,82	1,34	1,42	1,55
0,005	1,17	1,13	1,64	1,39
0,05	1,03	1,00	0,06	0,05
0,25	0,92	0,98	0,04	0,04
0,5	0,83	0,95	0,04	0,04
2	1,16	,	0,07	,

Sérum[albumine

	δ initial		δ limite	
	δ ₀	δ ₁	δ ₀	δ ₁
	0,83	1,59	0,94	1,57
	0,595	1,48	0,82	1,20
	0,82	1,39	1,07	1,02
	0,68	1,20	0,60	0,82
	0,74	1,47	0,38	0,75
	0,76	1,38	0,05	0,08
	0,77	1,34	0,05	0,19
	0,75	,	0,20	,

Solutions de borate en présence de sérum albumine.

δ	δ initial		δ limite	
	δ_0	δ_1	δ_0	δ_1
0	1,24	2,14	1,40	2,31
0,002 N	1,29	2,05	1,17	1,84
0,01	1,23	1,70	0,04	0,60
0,025	1,28	1,35	0,03	0,22
0,05	1,31	1,55	0,01	0,12
0,075	1,24	1,52	0,01	0,11
0,15	0,87	1,39	0,01	0,07
0,25	0,28	,	0,03	,



Les courbes de la figure IV représentent les valeurs limites de la densité optique (au bout d'un même temps de séjour à l'étuve : 8 jours) en fonction de la concentration en sel :

- 1° En l'absence de tout colloïde organique (courbe A);
- 2° En présence de gélatine (courbe B).

Les variations observées sont analogues mais en présence de gélatine la densité optique est toujours un peu supérieure à ce qu'elle est en l'absence de cette substance.

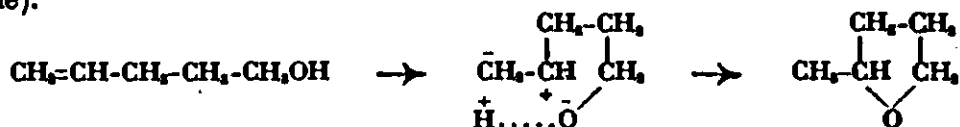
N° 58. — Recherches sur les alcools γ -éthyléniques. — II. Cyclisation et déshydratation du pentène-4-ol-1; par H. PAUL et H. NORMANT (22.6.43).

Sous l'action des agents déshydratants habituels, le pentène-4-ol-1 conduit au méthyl-2-tétrahydrofurane ou au pentadiène-1-3 (pipérylène), mais non au pentadiène-1-4 (divinylméthane). Ce dernier carbure a pu être obtenu cependant avec un bon rendement par hydrolyse de l'acétate de penténylène.

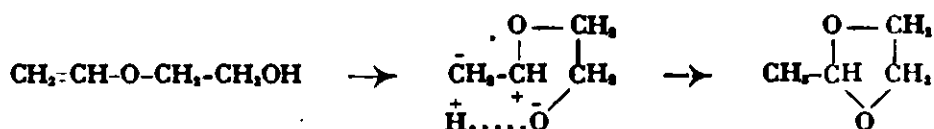
Dans un précédent mémoire (1), il a été établi que le premier terme de la série des alcools γ -éthyléniques, le pentène-4-ol-1, pouvait être obtenu sans grandes difficultés à partir des halogénures de tétrahydrofurfuryle.

Cet alcool nous a donc paru devoir constituer la matière première idéale pour la préparation du divinylméthane, carbure encore peu étudié, et dont la structure très particulière rendait l'étude fort attrayante. Nous avons été ainsi amenés à examiner les différents modes de déshydratation du pentène-4-ol-1; et ces essais nous ont permis, entre autres résultats, de compléter l'étude de cet alcool, que l'un de nous avait ébauchée autrefois (2).

Sous l'action de l'acide sulfurique concentré, le pentène-4-ol-1 ne subit pratiquement pas de déshydratation : on observe seulement une addition de l'hydroxyle à la double liaison, avec formation de méthyl-2-tétrahydrofuranne (tétrahydro-sylvane).



Dans cette réaction, le pentène-4-ol-1 se comporte tout à fait comme l'éther monovinyle du glycol (3), qui conduit non point à l'oxyde de vinyle, comme on aurait pu le croire, mais bien à l'acétal du glycol :



Toutefois, la réaction est beaucoup plus vive que dans le cas du penténol; ceci provient sans doute de ce que la polarité de l'atome d'oxygène, plus forte que celle d'un chaînon méthylénique, facilite l'activation de la double liaison.

Cette formation de méthyl-2-tétrahydrofuranne à partir du pentène-4-ol-1 possède encore un autre intérêt théorique. On a émis autrefois l'hypothèse que la déshydratation sulfurique du pentanediol-1.5 conduisait non pas comme le supposait Demjanow à l'oxyde de pentaméthylène, mais seulement à un mélange d'époxy-1.5-pentane et d'époxy-1.4-pentane, avec prédominance de ce dernier (4).

Si nous admettons en effet, avec Franke et ses collaborateurs (5) que sous l'action de l'acide sulfurique, les diols engendrent des alcools éthyléniques, le pentanediol-1.5 pourra conduire en effet au pentène-4-ol-1, qui se cyclisera alors directement en méthyl-2-tétrahydrofuranne.

Mais, dans les conditions où nous avons opéré, la température du mélange réactionnel acide sulfurique-penténol ne dépassait guère 100°-120° par suite de la vaportisation du méthyl-tétrahydrofuranne. Nous nous sommes donc demandés si en élevant cette température, nous n'arriverions pas à déshydrater l'alcool. Celui-ci a donc été dirigé à l'état de vapeur sur de la ponce imprégnée de sulfate monosodique et chauffée à 170°. On sait, en effet, qu'un tel catalyseur a permis de déshydrater correctement de nombreux alcools et en particulier l'éthyl ainsi que le vinyl-allylcarbinol (6).

En ce qui nous concerne, les résultats n'ont pas été meilleurs qu'avec l'acide sulfurique : le seul produit isolable fut encore le méthyl-tétrahydrofuranne.

Sur alumine, à 390°, nous avons pu déshydrater l'alcool, mais, dans les produits

de déshydratation, nous n'avons caractérisé de façon certaine que le pipérylène ou pentadiène-1.3. Celui-ci provient sans doute d'une isomérisation du pentadiène-1.4 préalablement formé; une telle isomérisation est fréquente, sinon de règle, ainsi que l'a fait remarquer Gillet (7), même lorsqu'on emploie une alumine exempte de produits acides (8) (9). Mais comme nous avons également isolé une certaine quantité de méthyl-2-tétrahydrofuranne, on peut se demander aussi si cet époxyde ne serait pas le premier stade de l'action de l'alumine sur le penténol : car on sait que le méthyltétrahydrofuranne peut se déshydrater catalytiquement en pipérylène et que, sur certains catalyseurs tels que l'oxyde bleu de tungstène, cette déshydratation peut se faire avec d'excellents rendements (10).

Quoi qu'il en soit, devant ces échecs, nous avons cherché à enlever au pentène-4-ol-1 les éléments de l'eau par une voie indirecte, qui ne permettrait plus la formation, apparemment si aisée, de méthyltétrahydrofuranne.

Des travaux assez récents de Wibaut et de van Pelt, ont établi, en effet, que vers 500°, les esters acétiques se décomposaient très régulièrement en carbures éthyléniques correspondants. Fait particulièrement important, la pyrogénéation des esters d'alcools primaires conduit toujours à un carbure dont la double liaison est en bout de chaîne (11).

En traitant dans les conditions indiquées par ces auteurs l'acétate de pentényle nous avons obtenu sans difficultés le pentadiène-1.4 ou divinylméthane :



Ce carbure fut préparé pour la première fois par Kogermann (12) en condensant le bromure d'allylmagnésium avec le chlorure de vinyle; le rendement de la condensation était faible et, de plus, le carbure obtenu était si impur qu'il fallut le transformer en tétrabromure, facile à purifier par cristallisation fractionnée. C'est en traitant ce tétrabromure par la poudre de zinc que Kogermann put obtenir le divinylméthane pur. Mais le rendement final ne dépassait pas 15 0/0.

Un an plus tard, Shoemaker et Boord (13) obtinrent aussi le divinylméthane en décomposant par le zinc l'éthoxy-2-bromo-1-pentène-4; le rendement en carbure fut de 56 0/0, mais il ne semble pas que celui-ci ait été très pur, car le rendement de sa transformation en tétrabromure ne fut que de 60 0/0.

La pyrogénéation de l'acétate de pentényle conduit au divinylméthane avec un rendement de 60 0/0, rendement qui pourrait sans doute être amélioré par une étude systématique de la réaction. L'examen des constantes du carbure ainsi obtenu, et l'étude de sa bromuration, montrent qu'il s'agit d'un produit beaucoup plus pur que celui de Shoemaker et Boord.

Nous avons donc tout lieu de croire qu'à l'heure actuelle cette réaction est la meilleure voie d'accès au divinylméthane.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Action de l'acide sulfurique sur le pentène-4-ol-1.

Premier essai. — Dans un petit ballon, surmonté d'une colonne de Crismer de 25 cm, on distille un mélange de 20 cm³ de penténol avec 0,25 cm³ d'acide sulfurique concentré.

Le chauffage est réglé de telle façon que le thermomètre indiquant la température de la vapeur ne monte pas au delà de 80°-82°. Au bout de deux heures, la distillation est terminée, et il ne reste plus dans le ballon qu'un faible résidu brun, qui se décompose avec dégagement de gaz sulfureux.

Le distillat est lavé avec une petite quantité d'une solution de HONa; la couche insoluble séchée sur le chlorure de calcium, puis sur le sodium, donne finalement 15 g de méthyl-2-tétrahydrofuranne. Rendement 88 0/0.

Deuxième essai. — On distille comme dans le cas précédent, un mélange de 40 cm³ de penténol avec 5 cm³ d'acide sulfurique concentré. La réaction est achevée en moins de 3/4 d'heure. Le distillat contient une petite quantité d'eau, mais la majeure partie (30 g) est encore constituée par le méthyltétrahydrofuranne. Rendement 88 0/0.

Celui-ci, rectifié, bout à 80° sous la pression normale. Ses constantes :

$$D_4^{20} = 0.863 \quad N_D^{20} = 1.40941 \quad \text{R.M.} = 24,66 \quad \text{trouvée R.M.} = 24,73 \text{ calc.}$$

sont en bon accord avec celles qui ont été indiquées dans la littérature (14).

Essai de déshydratation du pentène 4-ol-1 sur le sulfate acide de sodium.

On chauffe jusqu'à fusion tranquille 50 g de sulfate de sodium sec avec 30 cm³ d'acide sulfurique à 100 0/0; on ajoute alors suffisamment de ponce, granulée et

déshydratée, pour obtenir une masse solide.

Celle-ci est introduite sur une longueur de 50 cm dans un tube Pyrex de 25 mm de diamètre intérieur.

Le tube étant chauffé à 170°, on y fait passer en l'espace de 3 heures, 28 g de penténol. A l'autre extrémité du tube, on recueille 22 g de liquide, dont les 2/3 distillent de 78° à 82° (méthyltétrahydrofuranne). L'autre 1/3 comprend surtout du penténol inaltéré (7 g) et une très faible fraction de têtes.

Cette technique est donc sans intérêt puisqu'elle conduit aux mêmes produits que dans le cas précédent, et avec un rendement moindre.

Déshydratation du penténol sur alumine.

Comme catalyseur, on a utilisé de l'alumine commerciale (Prolabo), préalablement desséchée à 400°. Cette alumine était disposée dans un tube sur une longueur de 40 cm et chauffée à 390°.

Les produits de la réaction étaient condensés en majeure partie dans un ballon refroidi par un mélange réfrigérant glace-sel; les vapeurs et les gaz sortant de ce ballon passaient ensuite à travers un serpentín plongé dans un mélange neige carbonique-éther.

Ces produits sont séparés en deux couches; après saturation de carbonate de potassium, on décante la couche supérieure et la dessèche par un séjour prolongé sur CO_2K_2 anhydre.

Par rectification, on a obtenu ainsi à partir de 103 g de penténol :

1° Une fraction bouillant à 19°-20°, pesant 9 g et qui n'a pu être identifiée; il semble que ce soit un mélange de carbures mono- et diéthyléniques, inséparables par distillation fractionnée.

2° Une fraction bouillant à 41°-42° et pesant 12 g. Ses constantes montrent qu'il s'agit d'un carbure érythrénique et l'identifient avec le pentadiène-1.3 (pipérylène) :

$$D_4^{20} = 0,680 \quad N_D^{20} = 1.42055 \quad \text{R.M.} = 25,33 \text{ tr.} \quad \text{R. M.} = 24,35 \text{ calc.}$$

$$\pm \text{R.M.} = + 0,98$$

Ch. Prévost (15) indique en effet pour ce corps les constantes suivantes :

$$D_4^{20} = 0.6798 \quad N_D^{20} = 1.4210 \quad \text{R. M.} = 25,32 \text{ tr.}$$

Le rendement est seulement de 15 0/0 du penténol mis en œuvre, mais ce chiffre ne signifie pas grand chose, car la manipulation et la rectification de petites quantités de corps aussi volatils s'accompagnent de pertes considérables.

L'identification de ce carbure a été complétée par sa transformation en tétra-bromo-1.2.3.4-pentane, qui, après recristallisation dans le méthanol fond à 114°-5 (15).

3° Une troisième fraction pesant 11,3 g et bouillant à 80° qu'on identifie aisément avec le méthyl-2-tétrahydrofuranne (rendement 11 0/0).

On obtient encore, outre un peu de penténol inaltéré, une notable quantité de produits bouillant sans point fixe de 150°, jusqu'à 180° et au delà.

Il ne nous a pas été possible de déceler le pentadiène-1.4 dans les produits à bas point d'ébullition.

Pyrolyse de l'acétate de pentényle. Divinylméthane.

On utilise un tube Pyrex (diamètre intérieur 18 mm) horizontal, garni intérieurement de coton de verre sur une longueur de 55 cm, et chauffé vers 550°-560° dans un four électrique. L'une des extrémités du tube est garnie d'une ampoule à robinet pour l'introduction de l'ester, et d'une tubulure par laquelle on envoie un lent courant d'azote sec.

A la sortie de ce tube laboratoire, est adapté un réfrigérant débouchant dans un ballon tubulé A renfermant une solution de potasse. La tubulure de A est reliée elle-même par l'intermédiaire d'un réfrigérant à un second ballon B plongé dans un mélange réfrigérant glace-sel. Enfin, au sortir de B, les gaz traversent un petit cylindre C surmonté d'un serpentín, refroidi dans la neige carbonique, pour condenser les dernières traces de vapeur.

Après avoir fait passer dans le tube, en l'espace de 5 heures, 100 g d'acétate de pentényle, on agite le ballon A pour fixer l'acide acétique et on le chauffe doucement au bain-marie jusqu'à disparition de la couche supérieure.

On recueille ainsi 55 cm³ de liquide en B et 10 cm³ en C. Ces deux fractions sont réunies et rectifiées. On isole un peu d'acétone bouillant à 56° (caractérisé par la réaction de Legal) mais la majeure partie du produit, soit 32 g, distille entre

Cette fraction, séchée sur sodium, bout à 26°,5-27° sous 764 mm. Ainsi que nous l'avons déjà dit, ses constantes.

$$D_4^{20} = 0,6719 \quad n_D^{20} = 1,3919 \quad R. M. = 24,36 \text{ calc.} \quad R. M. = 24,09 \text{ obs}$$

sont très voisines de celles qui ont été indiquées par Kogermann pour le divinyl-méthane.

Tétrabromopentane-1.2.4.5.

A une solution de 3,4 g de pentadiène-1.4 dans deux fois son volume de tétrachlorure de carbone, et refroidie à -10°, on ajoute peu à peu 16 g de brome également en solution dans le Cl_4C .

Par évaporation du solvant, on obtient un premier jet de 9 g de cristaux fondant, d'emblée, à 85°. Le liquide surnageant, maintenu pendant quelque temps dans le vide pour éliminer les dernières traces de solvant se prend également en masse cristalline (8 g).

En recristallisant le tout dans l'éther, on obtient de belles paillettes incolores fondant à 85°,5-86°. Rendement 90/100.

Une série de recristallisations ultérieures ne modifient pas ce point de fusion; ni dans les portions de tête, ni dans celles de queue, nous n'avons trouvé d'autre produit.

(1) R. PAUL et H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.* (5) 1949, 10, 484. — (2) R. PAUL, *Annales de Chimie*, 1932, 81, 303. — (3) HILL et PIDGEON, *Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 1928. — (4) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 315. — (5) Voir résumé et bibliographie de cette question à (4). — (6) OU-KIUN-HOUO, *Ann. de Chim.*, 1940, 13, 206. — (7) GILLET, *Bull. Soc. Chim. belge*, 1920, 29, 192. — (8) MATIGNON, MOUREU et DODE, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 3, 1169. — (9) MATIGNON, MOUREU et DODE, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 1181. — (10) SOCIÉTÉ DES USINES DE MELLE, B. F. 811.695 du 3.1.1936. — (11) WIBAUT et VAN PELT, *Rec. T. Ch. Pays-Bas*, 1941, 50, 55. — (12) KOGERMANN, *Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 5060. — (13) SHOEMAKER et BOORD, *Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 1510. — (14) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (4) 1933, 53, 428. — (15) Ch. PREVOST, *Ann. de Chim.* (10) 1928, 10, 173.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

N° 59. — Un appareil permettant la distillation dite moléculaire au Laboratoire; par Y. RAOUL et P. MEUNIER (25.6.43).

Description d'un appareillage simple permettant d'isoler dans les conditions de la distillation dite moléculaire de petites quantités de substances (10 à 15 cm³). Des exemples sont donnés relativement à l'entraînement de la vitamine A et de la vitamine E.

I. — INTRODUCTION.

L'intérêt de la distillation dite moléculaire est de réduire au minimum le chemin parcouru par les molécules entre la paroi chaude de l'appareil et le condenseur. Dans ces conditions les chances de chocs entre les molécules et par conséquent de destruction sont très diminuées. De plus, la température à laquelle on chauffe est la plus basse possible, ce qui évite encore un risque important d'altération.

La méthode semble avoir été employée tout d'abord par Bronsted et Hevesy (1) en 1922, pour séparer les isotopes du mercure. L'extension à la chimie organique et biologique a été faite notamment par Burch (2), Washburn (3), Waterman (4) et l'application à la concentration de la vitamine A à partir des huiles et insaponifiables de foies de Poissons par Carr et Jewel (5), Hickman et divers collaborateurs (6) (7) (10) (11).

II. — THÉORIE SOMMAIRE DE LA DISTILLATION MOLÉCULAIRE.

Les deux traits principaux de ce type de distillation sont: 1° très basse pression; 2° distance très faible entre paroi chauffée et paroi refroidie.

Dans la distillation habituelle, l'ébullition commence quand la tension de vapeur du corps est égale à la pression supportée. Ici, cette dernière étant presque nulle, il y a simplement évaporation en nappe tranquille dès qu'il se produit une différence de température entre les parois. Il n'existe donc pas à proprement parler de température d'ébullition dans la distillation moléculaire. Il s'en suit qu'il ne peut y avoir de rectification.

Une autre imprécision découle d'une difficulté technique concernant le maintien et la mesure d'une pression très basse. En effet, à l'aide des dispositifs habituels

d'obtention des grands vides (pompe à palettes pour le vide primaire suivie d'une ou plusieurs trompes à vapeur de mercure ou d'huile pour le vide secondaire) il est assez aisé d'obtenir une pression de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure et même moins, mais cette pression est mesurée près d'un condenseur (piège à air liquide, par exemple) intercalé entre l'appareil et les pompes. La pression réelle au point où se fait la distillation n'est pas en général accessible.

Courbes d'élimination. — Dans le but de préciser par une constante physique autre que la température d'ébullition ici sans signification, les conditions de passage d'un corps, on peut établir des « courbes d'élimination ». Pour cela, on mesure pour chaque température la proportion relative de distillat obtenu dans l'unité de temps; la température pour laquelle on obtient un maximum de la courbe (fig. 1) est celle à laquelle il est préférable d'opérer; elle caractérise ainsi la substance étudiée.

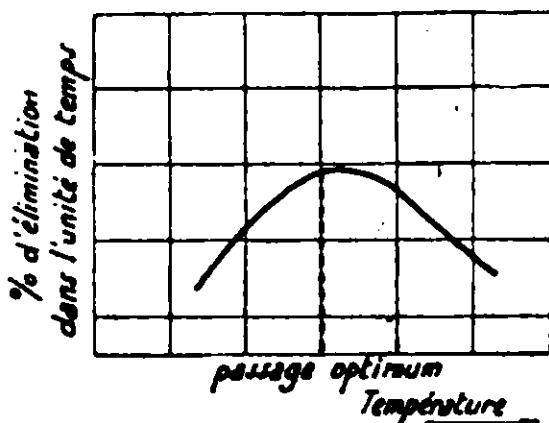


FIG. 1.

Cette température de passage optimum n'étant valable exactement que pour un appareillage déterminé, on utilise, pour comparer entre eux des dispositifs différents, des corps témoins dilués dans des huiles de distillabilité relativement constante (*constant yield oils*).

Formule de Langmuir. — Tandis que dans la distillation ordinaire, la vitesse de distillation est proportionnelle à la pression partielle du corps, dans la distillation moléculaire, elle est proportionnelle à cette même pression divisée par $\sqrt{M}$, M étant le poids moléculaire :

D'après Langmuir, on aura :

$$n = P.A \sqrt{\frac{1}{2 \cdot M \cdot R \cdot T}}$$

où n : vitesse de distillation; P : pression de vapeur en dynes/cm²; A : surface distillatoire; R : constante des gaz parfaits; M : poids moléculaire.

Calcul de l'appareil. — La distance à maintenir entre les parois chaude et froide de l'appareil est déterminée en vue d'être inférieure au parcours libre moyen des molécules. Celui-ci est égal au rapport de la vitesse par le nombre de particules rencontrées par seconde. Il est inversement proportionnel à la densité et à la pression; pour 10^{-3} à 10^{-7} mm de mercure (ordre de grandeur des vides utilisables) il est de 2 à 5 cm. Plus les molécules sont lourdes, plus il faut un grand vide pour éviter les chocs entre molécules.

III. — CARACTÉRISTIQUES DES APPAREILS ANTÉRIEURS.

On trouvera dans la publication de Hickman (6) et dans la monographie de Fawcett (8) la description des appareils surtout industriels les plus utilisés (fabricants respectifs : Eastman Kodak, Schott et Gen.).

Films. — La formule de Langmuir montre l'utilité d'une grande surface d'évaporation par rapport à la masse à distiller. C'est pourquoi on a adopté dans les appareils industriels le système du *film liquide* s'étalant sur un cylindre chauffant entouré d'un manchon refroidi faisant office de condenseur. Le fonctionnement a l'avantage d'être continu, mais ces appareils ne conviennent qu'à la distillation de substances suffisamment fluides (huiles). Dans les appareils discontinus, il faut avoir soin de ménager une surface d'évaporation aussi grande que possible, car le renouvellement des surfaces en cours d'opération est difficile et il en résulte souvent

un étalement des courbes d'élimination. Par contre, on peut soumettre ici à la distillation des corps de toutes consistances.

Dégazéification. — Quel que soit le type d'appareil choisi, une opération préalable essentielle est la *dégazéification* complète du mélange à distiller pour éviter les soubresauts qui souilleraient d'autant plus facilement le condenseur que celui-ci est à faible distance suivant le principe même de ce genre de distillation. Cette opération se réalise sous vide progressivement poussé jusqu'au niveau du vide de distillation proprement dite et à température élevée progressivement aussi jusqu'à une valeur un peu inférieure à celle d'élimination. Elle est exécutée dans une partie de l'appareil *éloignée* du condenseur mais de telle façon que le passage à la position de distillation soit possible sans interruption de vide, sinon la *dégazéification* serait à recommencer.

C'est la bonne exécution de cette opération préliminaire qui a demandé le plus d'ingéniosité et qui entraîne les principales complications des appareils proposés (allongement des canalisations, nombreux robinets, etc.). Les appareils industriels sont donc compliqués et surtout étroitement spécialisés; leur utilisation dans le laboratoire de recherche n'est pas, en général, possible. C'est pourquoi nous allons présenter un appareillage *simple*, à usages multiples permettant de profiter néanmoins des avantages essentiels de la distillation moléculaire.

IV. — APPAREILLAGE PROPOSÉ POUR LE LABORATOIRE.

C'est un dispositif discontinu, suffisant pour la plupart des essais. Nous décrivons deux appareils très voisins, l'un pour les petites quantités (A, capacité utile : 6 cm³), l'autre pour des opérations un peu plus importantes (B, capacité utile : 15 cm³) et permettant un fractionnement.

TYPE A (fig. 2 et 3).

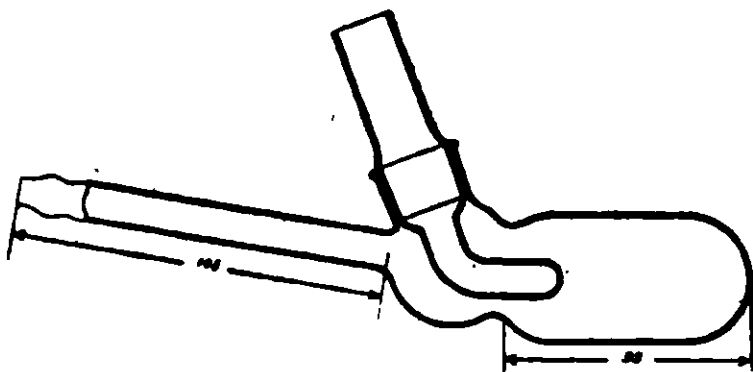
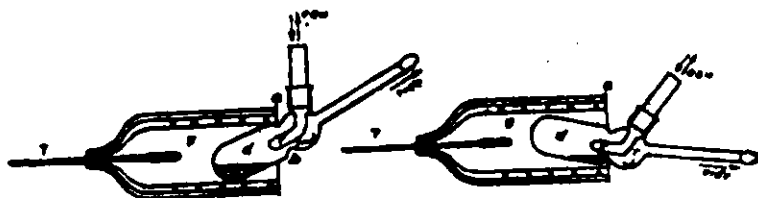


FIG. 2.



Dégazéification

Distillation

FIG. 3.

Il s'agit d'un cylindre dégazeur *d* suivi d'un récepteur renflé *r*; un épi *e* permet, dans la position de distillation (fig. 3) de retenir la substance à distiller au voisinage du réfrigérant *c*, l'ensemble étant légèrement incliné vers l'avant. On recueille le produit condensé sur le réfrigérant lui-même dans le cas d'une sublimation; s'il s'agit d'un corps liquéfiable, on règle la température de condensation pour qu'il coule le long du réfrigérant pour se rassembler à la partie inférieure d'où il s'écoule en *r* dans une petite cupule formée d'un fond de tube à essais. La *dégazéification* se fait en inclinant tout l'ensemble vers la verticale (fig. 3).

Le chauffage est assuré par un four transparent *F*, en Pyrex, permettant de suivre facilement la marche de l'opération et constitué par trois manchons embottés *s u* as les autres, maintenus écartés ar de etits ieds soudés. Le manchon

central est entouré d'une résistance boudinée de 400 watts. Les manchons sont soudés vers l'arrière à trois tubes concentriques permettant le passage du thermomètre. La fermeture est assurée par un carton d'amiante découpé α .

L'appareil A ne possède qu'un seul rodage, il est d'un nettoyage facile et d'un prix très bas (*).

TYPE B (fig. 4 et 5).

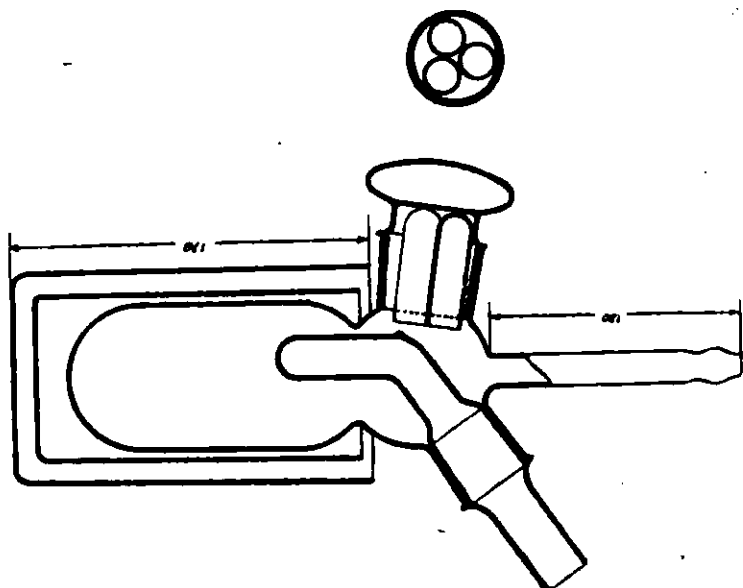
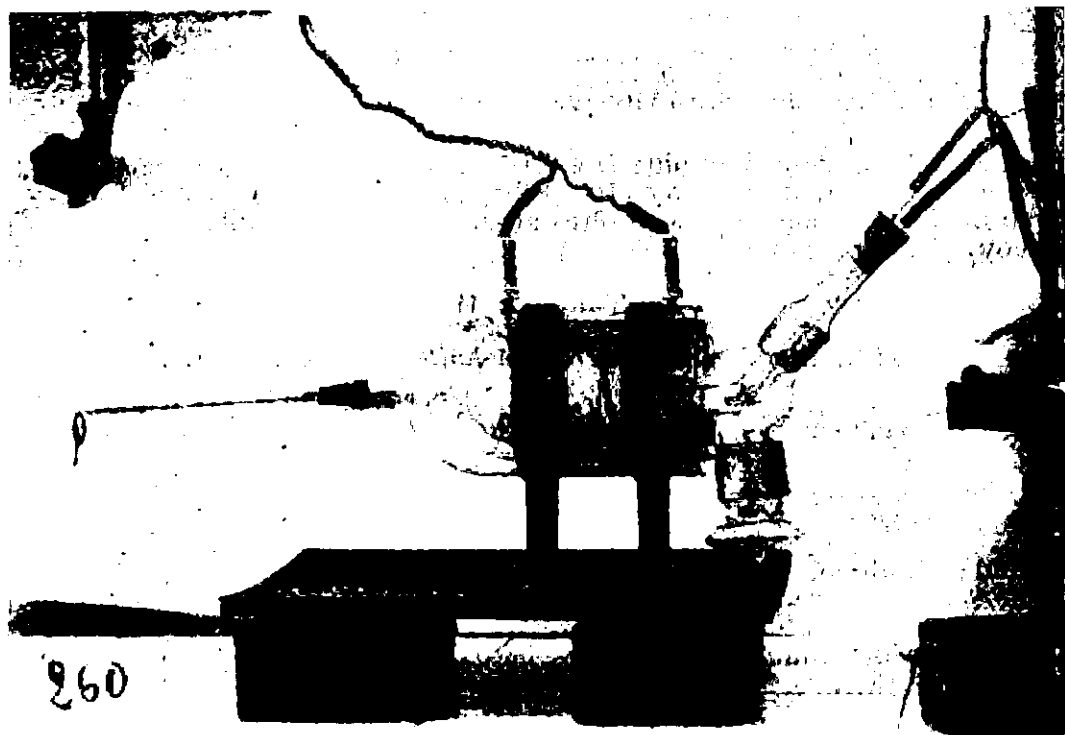


Fig. 4 (type B).



L'appareil B est identique à l'appareil A, mais de dimensions un peu plus grandes. Il est muni d'un récepteur rotatif permettant de séparer trois fractions. Il comporte deux rodages fig. 5.

On peut aussi utiliser l'appareil B' qui ne se distingue de l'appareil B que par les positions interchangeables du condenseur et de la prise de vide.

Obtention et mesure du vide. — Nous utilisons pour le vide primaire une pompe à palettes et pour le vide secondaire une trompe à diffusion de vapeur de mercure

(E. C. M. 20 de la C^{ie} Générale de Radiologie). Pour la mesure continue des grands vides, le micromanomètre thermique de la même marque complète les tubes témoins à décharge qui, employés seuls, sont insuffisants. Nous n'utilisons pas, en général, de piège à air liquide et la pression d'utilisation pratique de notre appareillage est de l'ordre de 1/1000 à 1/100 de mm de mercure.

V. — QUELQUES APPLICATIONS.

C'est surtout dans le domaine de la concentration et de l'isolement de la vitamine A que la distillation moléculaire a été le plus utilisée, surtout à l'échelle industrielle (voir notamment Carr et Jewell, *loc. cit.*, Hickman (7), Lovern, Mead et Morton (8). Nous-mêmes avec les appareils A ou B avons fréquemment distillé diverses huiles dont on trouvera quelques exemples dans le tableau I. On remarquera que les huiles et insaponifiables de foies de Thon sont en général plus difficiles à concentrer par ce procédé que ceux de foies de Flétan ou de Requin.

TABLEAU I.

Distillation moléculaire de quelques huiles et insaponifiables de foies de Poissons depuis octobre 1942 avec les appareils A et B (toutes à 20 baryes = 0,015 mm de mercure).

Date	Appareil et conditions	Teneurs en U.I. de vitamine A par gramme		
		Départ	Distillat	Résidu
21-10-42	A. Insap. G. Flétan à 120°.....	550.000	env. 3.000.000 (92,5 0/0)	4 0/0
12-11-42	A. Insap. Bonite 1939 à 130°....	680.000	C. P. 1.058.000 spectre 1.000.000	
24- 1-43	A. Huile Flétan 1988	150.000	625.000	
2- 2-43	A. Insap. Thon. M. de 126° à 186°.	1.283.000	984.000	
23- 1-43	A. Insap. G. Flétan à 120°.....	550.000	900.000	
15- 4-48	B. Huile Thon P.	330.000	270.000	
	B. Insap. du précédent	918.000	294.000	366.600
	A. Distillat du précédent	1.350.000	1.350.000	
	B. Insap. Requin (15 g) à 110°-125°	522.000	900.000 (3,5 g)	1.400.000
			1.300.000	

La concentration de la vitamine D a également été obtenue par cette technique [Hickman (7), Hickman et Gray (10), Bills, Massengale, Hickman et Gray (11).

La vitamine E (tocophérol) a pu être aussi extraite de l'huile de germes de blé (Bomskov) (12) (tableau II)].

TABLEAU II.

Distillation moléculaire d'une huile de germes de blé.

Appareil et conditions	Teneurs en vitamine E en mg pour 1 g	
	Départ	Distillat
B. Huile de germes de Blé à 120°-180°	1,4	5 (produit blanc)

Enfin de nombreux produits industriels, huiles de graissage, parfums, etc..., ont bénéficié ou peuvent bénéficier de cette technique dans certains cas particuliers. L'intérêt des petits appareils proposés est alors de guider les opérations industrielles en déterminant sur de très petits essais les températures de passage des corps à purifier.

(1) BRONSTED et HEVESY, *Phil. Mag.*, 1922, 42, 31. — (2) BURCH, *Proc. Roy. Soc.*, 1929, 122 A., 271; *Brit. Patents* 303.078 et 303.079 (septembre 1927) et U. S. Patents 1.955.321, (avril 1934). — (3) WASHBURN, BRUUN et HICKS, *Bur. Standards J. Research.*, 1929, 2, 467. — (4) WATERMAN et ELSEACH, *Chem. Weekblad*, 1929, 26, 969. — (5) CARR et JEWELL, *Nature*, 1933, 121, 92. — (6) HICKMAN, *Ind. and Eng. Ch.*, 1937, 29, 968. — (7) HICKMAN, *Ind. and Eng. Ch.*, 1937, 29, 1107. — (8) FAWCETT, *Kolloid Zeitschr.*, 1939, 86, 84. — (9) LOVERN, MEAD et MORTON, *Biochem. J.*, 1938, 22, 328. — (10) HICKMAN et GRAY, *Ind. and Eng. Chem.*, 1938, 30, 796. — (11) BILLS, MASSENGALE, HICKMAN et GRAY, *Jl of biol. Chem.*, 122 (reports). — (12) BOMSKOV, *Arch. exp. Pathol. Pharmac.*, 1938, 120, 627.

FEUILLETS 263 à 266

(Centre de Recherches de l'Hôpital Foch
et Laboratoire de Chimie biologique
de la Faculté des Sciences.)

N° 60. — L'empêchement stérique et l'action des composés organo-magnésiens sur les chlorures d'acides; par MM. G. VAVON et J. DÉCOMBE (13.7.43).

Etude de la préparation des cétones par action limitée des magnésiens sur les chlorures d'acides (molécule à molécule). Le rendement augmente avec l'encombrement de la molécule au voisinage de la fonction à créer, à moins que le radical du magnésien ne passe facilement à l'état de carbure éthylénique (cas de l'isopropyle). En opposant le chlorure d'isobutyryle aux magnésiens de différents halogénures, les rendements en cétone sont de : 7,6 0/0 avec le chlorure de méthyle, 12,7 0/0 avec le chlorure de *n*-propyle, 6 0/0 avec le chlorure d'isopropyle, 35 0/0 avec le chlorure de tertiaire-butyle, 21 0/0 avec le bromure de phényle, 63 0/0 avec l'ortho-bromanisole, 76 0/0 avec l' α -bromo-naphtalène, 61 0/0 avec le 9-bromophénanthrène; le chlorure d'*o*-méthyl-benzoyl opposé au magnésien de l'*o*-bromo-toluène a donné 65 0/0 de 2,2'-diméthylbenzophénone.

Généralités.

On sait que deux molécules d'un composé organo-magnésien se condensent avec une molécule de chlorure d'acide pour donner un alcool tertiaire. Si la réaction pouvait être limitée à une seule molécule de magnésien, on obtiendrait une cétone, soit directement, soit au moment de la décomposition par l'eau du produit d'addition.

On a souvent essayé de réaliser cette réaction limitée, mais il n'a pas été possible de mettre au point une méthode générale de préparation des cétones par cette voie. Toutefois, il convient de signaler les faits suivants observés au cours de ces tentatives :

1° La naphthyl-phényl-cétone a été obtenue par Acrée (1) puis par Schœpfle (2) en faisant agir le bromure d' α -naphthyl-magnésium sur le chlorure de benzoyl. Les auteurs, qui n'indiquent pas de rendements, signalent que la séparation de la cétone et du carbinol simultanément formés est laborieuse;

2° Bachmann et Miller (3) ont isolé la 9-phénanthryl-phényl-cétone et la 9-fluoryl-méthyl-cétone en faisant agir respectivement les bromures de 9-phénanthryl- et de 9-fluoryl-magnésium sur les chlorures de benzoyl et d'acétyle; ils n'indiquent pas non plus de rendements;

3° La 9-phénanthryl-méthyl-cétone a été préparée par Bachmann (4) d'une manière analogue, avec un rendement de 35 0/0 en *produit brut*;

4° D'après Darzens et Bost (5) les chlorures des acides hexahydrobenzoliques se prêtent assez bien à la synthèse magnésienne des cétones correspondantes, qu'on peut obtenir avec des rendements variant de 40 à 60 0/0; mais pour les avoir pures, il faut les régénérer de leur sélmi-carbazone, ce qui rend l'opération coûteuse et fait tomber les rendements;

5° Enfin il faut faire une place tout à fait à part au cas des composés magnésiens dérivés du pyrrol qui fournissent les cétones correspondantes avec de bons rendements (6). Mais il semble s'agir ici d'une propriété tout à fait spécifique du noyau pyrrollique, puisque la réaction n'a pu être généralisée.

Il résulte d'un certain nombre d'expériences que nous avons faites en vue de préparer quelques cétones par cette voie que, même en opérant à très basse température et en versant le magnésien dans le chlorure d'acide, de façon que celui-ci ne se trouve jamais en présence d'un excès de celui-là, il est pratiquement impossible, dans la plupart des cas, d'éviter la formation d'une quantité plus ou moins grande d'alcool tertiaire. Celui-ci réagit à son tour sur le chlorure d'acide, de sorte que l'on obtient finalement un mélange complexe dont les constituants, quoique possédant des points d'ébullition souvent fort différents, s'entraînent mutuellement à la distillation. A titre d'exemple, nous indiquerons que le produit de la réaction de l'iodure de méthyl-magnésien sur le chlorure d'isobutyryl bout de 70° à 158° sans point fixe et que celui de la réaction de l'iodure de méthyl-magnésium sur le chlorure d'hexahydrobenzoyl bout de 70° à 90° sous 13 mm.

Il y avait cependant des raisons de penser que cette réaction était susceptible, dans un certain nombre de cas particuliers, d'applications intéressantes. Ce sont ceux pour lesquels la vitesse de réaction de l'organo-magnésien sur la cétone susceptible de se former est faible par rapport à celle du même magnésien sur le chlorure d'acide mis en œuvre.

Il est bien connu, en effet, qu'il existe un assez grand nombre de cétone dont la réactivité se trouve réduite au point même que le groupement fonctionnel est masqué à ses réactifs ordinaires. Telles sont, par exemple, la 2.4.2'-triméthylbenzophénone et la dipseudobutylcétone dont l'oximation n'a pu être réalisée (7). Dans ce domaine, les études systématiques faites par l'un de nous et ses collaborateurs (8) ont établi que la vitesse d'oximation des cétones diminue beaucoup quand augmentent les ramifications de la molécule au voisinage de la fonction. Dans un autre domaine, M^{me} Bamart (9) a montré que la pinacolone réagit sur le bromure de phényl-magnésium pour donner 60 0/0 d'alcool tertiaire, tandis que la méthylpinacolone n'en donne que 20 0/0 et que la diméthylpinacolone ne réagit pas du tout.

Tous ces faits, aujourd'hui bien établis, sont liés à la notion d'empêchement stérique, comme l'a souligné l'un de nous dans l'article qu'il a consacré à ce sujet dans le traité de Chimie organique de Grignard (10).

Pour étudier, dans cet esprit, l'action des chlorures d'acides sur les combinaisons organo-magnésiennes, nous avons opposé successivement le chlorure d'isobutyryle à des magnésiens de dérivés halogénés de plus en plus encombrés : chlorure de méthyle, chlorure de *n*-propyle, chlorure d'iso-propyle, chlorure de pseudo-butyle et bromure d'ortho-tolylo (le magnésien du chlorure d'ortho-tolylo ne se fait pas).

Mode opératoire.

Un volume connu d'une solution approximativement normale d'un composé organo-magnésien, préalablement titrée à l'iode, est versé goutte à goutte, à -15° , dans la quantité équimoléculaire de chlorure d'acide en solution normale dans l'éther. Un dispositif convenable permet d'effectuer ces opérations en atmosphère d'azote pur et sec. On observe la formation d'un précipité blanc. A la fin de la condensation, deux prélèvements effectués dans la couche étherée surnaissante permettent de déterminer respectivement la quantité de réactif magnésien et la quantité de chlorure d'acide qui n'ont pas réagi. On décompose par l'eau. Puis dans la solution étherée soigneusement décantée et amenée à un volume connu on effectue des prélèvements pour doser : d'une part, la cétone au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine; d'autre part, l'éther-sel formé au moyen d'une saponification alcaline. En déduisant par différence la quantité de carbinol on peut établir de la sorte un bilan complet de la réaction.

Lorsque l'encombrement au voisinage du carbonyle de la cétone qui a pris naissance augmente, l'oximation devient plus difficile et le dosage présente de ce chef une valeur moins certaine, car, ainsi que l'a montré Anziani (11), le réactif subit, sous l'action prolongée de la température, une auto-destruction lente qui peut devenir prépondérante dans le cas d'une oximation trop paresseuse. Les résultats ne peuvent être retenus que pour des opérations s'effectuant à une température ne dépassant pas 40° et ne durant pas plus d'une cinquantaine d'heures. Dans les autres cas, il faut isoler la cétone par distillation du produit brut de la réaction. Or ce sont justement, ainsi que nous allons le voir, ceux qui correspondent en général à des rendements élevés et par conséquent à des rectifications faciles.

RÉSULTATS.

Le tableau suivant indique les rendements en cétone obtenus à partir du chlorure d'isobutyryle avec les magnésiens des différents halogénures :

ClCH_3 7,6	ClC_2H_5 12,7	ClC_2H_5 iso 6	ClC_2H_5 ps 85	$\text{Br-CH}_3\text{-CH}_3$ ortho 67
------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	--

Il présente une anomalie dans la valeur inattendue, *a priori* pour le chlorure d'isopropyle, qui aurait dû donner un résultat compris entre celui du chlorure de *n*-propyle et celui du chlorure de pseudo-butyle. Mais il se produit dans ce cas une réaction anormale bien connue, qui est l'action réductrice du magnésien sur la cétone formée. Stas (12) signale que dans l'action de l'iodure d'isopropyl-magnésium sur la di-isopropylcétone (qui est précisément celle qui se forme dans le premier stade de la réaction en question), il n'a pu isoler que l'alcool secondaire de réduction, le radical du magnésien passant à l'état de propylène. De son côté M^{me} Ramart (13) a constaté le même phénomène en faisant agir l'iodure d'isopropyl-magnésium sur la triméthyl-acétophénone.

L'examen plus approfondi de ces réactions, dites « anormales », montre qu'elles se produisent chaque fois que la cétone est très ramifiée au voisinage de la fonction. Le magnésien éprouvant de la difficulté pour se placer sur la molécule antagoniste, de deux choses l'une : ou la réaction n'a pas lieu, ou le radical du magnésien cède quand il le peut de l'hydrogène à la fonction cétone qui se transforme en alcool secondaire, tandis qu'il passe lui-même à l'état de carbure éthylénique. On sait que ce phénomène est très marqué dans le cas de l'isopropyl, il l'est moins pour le pseudo-butyl et devient impossible pour le radical phényl ou tolyl.

Ces remarques étant faites, on constate qu'avec les organo-magnésiens des 4 radicaux : méthyl, *n*-propyl, pseudo-butyl, ortho-tolyl, le rendement en cétone croît dans le sens prévu par l'hypothèse de l'empêchement stérique. Ces résultats se trouvent encore confirmés par les applications que nous en avons faites à la préparation de quelques cétones.

Applications.

Au cours de l'étude précédente, nous avons isolé l'isopropyl-ortho-tolyl-cétone avec un rendement de 67 0/0 en produit pur distillé ($E_b = 108^{\circ}-109^{\circ}$ sous 13 mm).

ce rendement est supérieur à celui obtenu par Senderens (14) en faisant passer un mélange de vapeurs d'acide isobutyrique et d'acide benzoïque sur de l'oxyde manganéux. Nous avons ensuite, à titre d'applications, étudié les condensations du chlorure d'isobutyryle avec les magnésiens des bromures de phényle, d'ortho-anisyle, d' α -naphtyle, de 9-phénanthryle et du chlorure d'ortho-méthyl-benzoyle avec le magnésien du chlorure d'ortho-tolyle.

La première de ces réactions a conduit, comme nous l'attendions, à cause du faible empêchement stérique, à un rendement médiocre en isobutyrophénone (21 0/0 de cétone dosée dans le milieu réactionnel, mais non isolable à l'état pur par simple distillation). D'autre part le radical phényle se situe normalement au point de vue de l'effet stérique, c'est-à-dire entre le radical *n*-propyle et le radical *isobutyle*.

Les autres réactions nous ont permis de préparer dans de bonnes conditions et par simple rectification, les cétones suivantes, dont nous indiquons les rendements en produit pur isolé :

1° *o-anisyl-isopropylcétone*. — Rendement, 63 0/0; F = 97°-98°. On sait que la réaction de Friedel et Crafts appliquée à l'anisol conduit uniquement et avec des rendements médiocres au dérivé *p*-acidyle (15).

Analyse : $C_{11}H_{14}O$ Calculé : H % = 7,86 C % = 74,15
Trouvé : H % = 7,64 C % = 73,96

Nous n'avons pas réussi à préparer l'oxime de cette cétone :

2° *α -naphtyl-isopropylcétone*. — Rendement, 63 0/0; Eb = 171°-175° sous 13 mm. Cette cétone a déjà été isolée dans l'action du chlorure d'isobutyryle sur le naphthalène en présence de chlorure d'aluminium; mais la réaction fournit, avec de mauvais rendements, un mélange de dérivés α et β , péniblement séparables au moyen de l'acide picrique (16). Son oxime a été préparée en chauffant pendant 50 heures à 40° le mélange de 1 molécule de cétone avec 2 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1,1 molécule de soude, suivant la technique donnée par l'un de nous (*loc. cit.*). Le rendement n'a pas dépassé 64 0/0. Elle fond à 141°, mais après s'être reprise en masse le point de fusion s'abaisse à 125°-127°.

3° *9-phénanthryl-isopropylcétone*. — Rendement, 61 0/0. Liquide extrêmement visqueux bouillant à 210°-215° sous 15 mm.

Analyse : $C_{19}H_{18}O$ Calculé : H % = 6,45 C % = 87,10
Trouvé : H % = 6,30 C % = 87,55

Nous n'avons pas réussi à en préparer l'oxime;

4° *o,o'-diméthyl-benzophénone*. — Rendement, 65 0/0; Eb = 175°-180° sous 13 mm; F = 71°. Grignard (17) avait déjà isolé cette cétone dans l'action du chlorure de cyanogène sur le bromure d'*o*-tolyle-magnésium et avait attiré l'attention sur la difficulté qu'on éprouve pour en faire l'oxime. Nous avons constaté que celle-ci se prépare bien par la méthode indiquée ci-dessus; elle fond à 105°.

Conclusions.

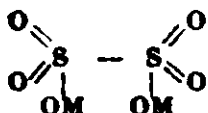
Les résultats que nous avons obtenus dans ce travail illustrent la théorie de l'empêchement stérique et montrent que celle-ci constitue une hypothèse de travail féconde qui permet de réaliser, dans certains cas, des synthèses qui seraient malaisées par d'autres voies. Telles sont, ici, celles de quelques cétones dont la constitution se trouve établie *ipso facto* et pour lesquelles la réaction des chlorures d'acides sur les combinaisons organo-magnésiennes remplace avantageusement les méthodes qui utilisent les composés organo-zinciques d'une préparation assez délicate, ou le chlorure d'aluminium qui conduit le plus souvent à des mélanges d'isomères et qui agit en maintes circonstances comme un agent de transposition ou même de désorganisation moléculaire.

- (1) ACRÉE, Ber., 1904, 37, 625. — (2) SCHOEFFLE, J. Amer. Chem. Soc., 1922, 44, 188. — (3) BACHMANN et MILLER, J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 766. — (4) BACHMANN, J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 1863. — (5) DARZENS et ROST, Comptes rendus, 1911, 153, 773. — (6) B. ODDO, Ber., 1910, 43, 1012, et Ber., 1914, 47, 2427. — (7) SMITH, Ber., 1911, 44, 4050; HALLER et BAUER, Comptes rendus, 1913, 155, 1294. — (8) VAVON et IVANOF, Comptes rendus, 1923, 177, 453; VAVON et ANZIANI, Bull. Soc. Chim., 1937, 4, 20. — (9) M^{me} RAMART, Comptes rendus, 1912, 154, 710. — (10) Traité de chimie organique de Grignard, t. II, p. 851. Masson, Paris, 1936. — (11) ANZIANI, Thèse de doctorat, p. 72, Nancy, 1936. — (12) STAS, Bull. Soc. Chim. Belge, 1925, 54, 18. — (13) M^{me} RAMART, Comptes rendus, 1910, 150, 1058. — (14) SENDERENS, Comptes rendus, 1911, 91, 152. — (15) GABRIEL, Ber., 1889, 22, 1182 et V. AUWERS, Lieb. Ann., 1914, 458, 250. — (16) ROUSSET, Bull. Soc. Chim. (3), 1896, 15, 58 et STONE, Lieb. Ann., 1912, 55, 390. — (17) GRIGNARD, BELLET et COURTOT, Ann. Chim. (9), 1919, 12, 381.

N° 61. — Sur la structure des dithionates métalliques. Modes de vibration et spectres d'absorption infrarouges; par MM. Cl. DUVAL et J. LECOMTE (10.7.43).

Les spectres d'absorption infrarouges, obtenus avec la méthode des poudres et suivant la technique habituelle, pour 13 dithionates métalliques (simples ou complexes) conduisent à confirmer la formule double S_2O_6 , en accord avec les résultats d'autres méthodes physiques ou physico-chimiques. Nous trouvons que l'ion S_2O_6 doit posséder une structure très symétrique avec, en particulier, un axe de symétrie ternaire, mais notre analyse, tout en montrant que le problème est soluble de cette manière, indique que les résultats expérimentaux ne sont pas capables actuellement de permettre un choix absolument certain entre les deux modèles moléculaires possibles (les atomes d'oxygène de l'un des groupements SO_3 pouvant être en face de ceux de l'autre groupement, ou bien tomber dans les intervalles présentés par ceux de l'autre groupement). Par contre, il s'établit nettement que chaque groupement SO_3 possède une structure pyramidale symétrique, les trois atomes d'oxygène se montrant indiscernables les uns des autres. Il existe, par suite, une résonance entre les valences des trois atomes d'oxygène, attachés à chaque atome de soufre, ce qui doit conduire à modifier la formule généralement admise dans les sels, et dans laquelle apparemment, pour chaque groupement SO_3 , deux « doubles liaisons » et une « simple liaison ».

Les dithionates métalliques répondent à la formule S_2O_6M , et la formule minérale qui leur est généralement attribuée est :



avec deux atomes de soufre hexavalent. Le terme hyposulfate, qui leur est quelquefois assigné, doit être complètement délaissé. Ces composés s'écartent tellement, par leurs propriétés chimiques et par leurs spectres, des autres sels S_2O_6M , que le terme *thionate* ne devrait pas non plus leur être appliqué; il est vrai, que de plus en plus les trithionates, tétrathionates... sont appelés des thionates vrais.

Kolbe (1) fut le seul à admettre, pour l'acide dithionique non isolable, la formule simple SO_3H , attendu que ce composé ne donne pas de sels acides. Par voie chimique, Baubigny (2) établit, à la suite d'une élégante analyse et par synthèse, la formule double et proposa le mot disulfonate pour dithionate. La méthode cryoscopique de Cornec (3) fut le premier procédé physico-chimique qui confirma cette formule double, puis Pascal (4) montra que les propriétés magnétiques des dithionates correspondent mieux avec le radical S_2O_6 qu'avec le radical SO_3 . La formule d'Ostwald donne 27,4 à 25° pour la différence $\Lambda_{1000} - \Lambda_{500}$, relative à la conductivité équivalente du sel de sodium, ce qui semblerait plutôt s'accorder avec l'existence d'un ion trivalent. C'est alors que Siegbahn (5) d'une part, Huggins (6) d'autre part, ont établi par analyse aux rayons X la structure du sel de potassium anhydre qui est optiquement actif. Par leur méthode générale, R. et Cl. Duval (7) ont montré que l'acide dithionique, incorporé dans une cobaltipentammine donne un complexe de formule :



Si l'acide avait la formule simple, il aurait dû donner un corps de formule :



de composition centésimale nettement différente.

Enfin, Cornec et Muller (8), puis Muller (9), mesurant l'abaissement de la température d'eutexie d'un dithionate alcalin, confirment la formule symétrique.

Nous verrons qu'il en est de même au moyen du spectre de diffusion et de l'absorption infrarouge.

Préparation des substances.

Le dithionate de sodium $S_2O_6Na_2 \cdot 2H_2O$ a été préparé en oxydant une liqueur de bisulfite de sodium par le bioxyde de manganèse pulvérulent en suspension dans l'eau.

Les dithionates de potassium, magnésium, manganèse, nickel, cobalt, cuivre, cadmium ont été obtenus par double décomposition effectuée, aussi exactement que possible, entre le sulfate métallique et le dithionate de baryum. Ce dernier résulte de la méthode de Gélis (10).

Le dithionate de cupri-tétrammine $S_2O_8[Cu(NH_3)_4]$ de teinte violet foncé nous paraît être un sel nouveau, obtenu en précipitant la solution de dithionate de cuivre par l'ammoniaque.

On sait que tous les dithionates simples sont solubles dans l'eau; les seuls précipités insolubles appartiennent aux sels complexes du type purpuréo-cobaltique. Les autres sels utilisés sont décrits dans un travail de R. Duval (11).

Résultats expérimentaux.

Les spectres d'absorption infrarouges des dithionates n'étaient pas encore connus jusqu'à présent, mais V. Sihoven (12) avait mesuré antérieurement les spectres de réflexion des dithionates de sodium, potassium et baryum. Pringsheim et Yost (13), pour une solution aqueuse du sel de sodium, donnent trois raies Raman vers 279, 709 et 1090 cm^{-1} . M. J. P. Mathieu a bien voulu reprendre cette détermination, au Laboratoire des Recherches physiques, ce qui lui a permis de confirmer les résultats précédents et d'indiquer, en plus, que les trois seules raies Raman du spectre se présentaient comme polarisées.

Nous avons appliqué aux dithionates la même technique qui nous sert depuis plusieurs années pour l'étude des corps à l'état de poudres entre 525 à 1600 cm^{-1} environ (14 et 15). Dans cet intervalle spectral, tous les dithionates possèdent en commun cinq régions principales d'absorption :

Vers 520, 580, 985, 1200 et 1500-1600 cm^{-1} (Tableau des résultats, fig. 1).

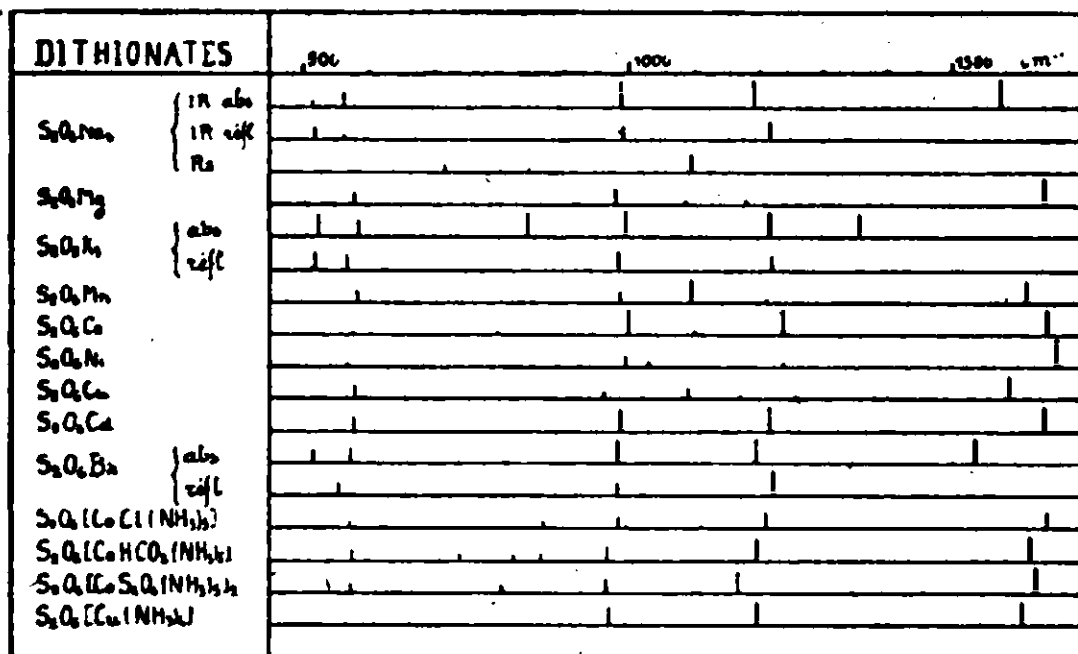


Fig. 1. — Positions et intensités des maxima d'absorption des dithionates.

Il est donc logique de les attribuer à l'ion S_2O_8 . Par réflexion, Sihoven donne d'ailleurs des fréquences du même ordre, sauf pour celles aux environs de 1500-1600 cm^{-1} qui manquent complètement.

On observe, de plus, pour quelques dithionates, un maximum d'absorption, d'intensité variable, vers 1090 cm^{-1} . Nous devons l'attribuer à la présence de faibles quantités de sulfate, qui se sont produites, soit au moment de la préparation, soit plus vraisemblablement au cours du temps. Cette bande, qui manque complètement pour les dithionates de Na, K, Ni et Ba, permettrait de doser la proportion de dithionate transformé, ce diagnostic étant fort sensible.

Dans les cobaltiammines, où entre l'ion S_2O_8 , se présente vers 840 cm^{-1} une région supplémentaire d'absorption. Elle correspond à une bande caractéristique des pentammines, ainsi qu'il ressort d'une étude en cours sur ces composés.

Modèles moléculaires pour l'ion S_2O_8 .

La formule simple SO_4 ne saurait être admise, car, d'une part, le nombre total de liaisons distinctes (à la fois pour une configuration plane et pour une configuration tétraédrique) est de 6, ce qui ne correspond pas à la valence de l'oxygène.

midale) se montre largement dépassé, et, d'autre part, la concordance que l'on prévoit entre les bandes d'absorption et les raies de diffusion se trouve, au contraire, remplacée par une alternance. Nous devons donc, en conformité avec les conclusions de l'introduction, déduites de méthodes entièrement différentes, adopter une formule double multiple $(SO_2)_n$ pour l'ion des dithionates métalliques.

Un modèle moléculaire à 8 masses vibrantes peut posséder au maximum 18 modes de vibration distincts. Or, si l'on examine les spectres infrarouges et Raman, on voit immédiatement que ce nombre n'est pas atteint à beaucoup près. Pour l'absorption, on pourrait penser que les modes de vibration, qui manquent, se placent en dehors de notre région spectrale vers de plus basses fréquences; mais cette conception ne se montre pas soutenable avec le spectre de diffusion, qui apparaît particulièrement pauvre en raies. Nous devons donc admettre l'existence de conditions spéciales pour la symétrie de la molécule.

Cette symétrie est certainement élevée, car on observe une alternance entre les fréquences données par absorption, d'une part, et par diffusion, d'autre part. Par ailleurs, les résultats de recherches antérieures (15) indiquent que le groupement SO_2 possède, dans beaucoup de sels métalliques, une structure pyramidale symétrique. Ces considérations nous amènent à éliminer toutes les structures ne possédant pas un axe de symétrie ternaire.

Dès lors, l'ion S_2O_6 se présente comme composé de deux groupements SO_3 , réunis par un axe de symétrie ternaire C_3 . Deux cas peuvent se présenter :

a) Les atomes d'oxygène appartenant aux deux groupements SO_3 sont en regard les uns des autres. En plus de C_3 , les éléments de symétrie comprennent deux axes binaires C_2 et C_2 , perpendiculaires à C_3 et formant un plan de symétrie σ_h , perpendiculaire à C_3 (symétrie D_{3h}). La figure 2 (a) indique, d'une part, la projection sur un plan perpendiculaire à l'axe ternaire et, d'autre part, une vue en perspective :

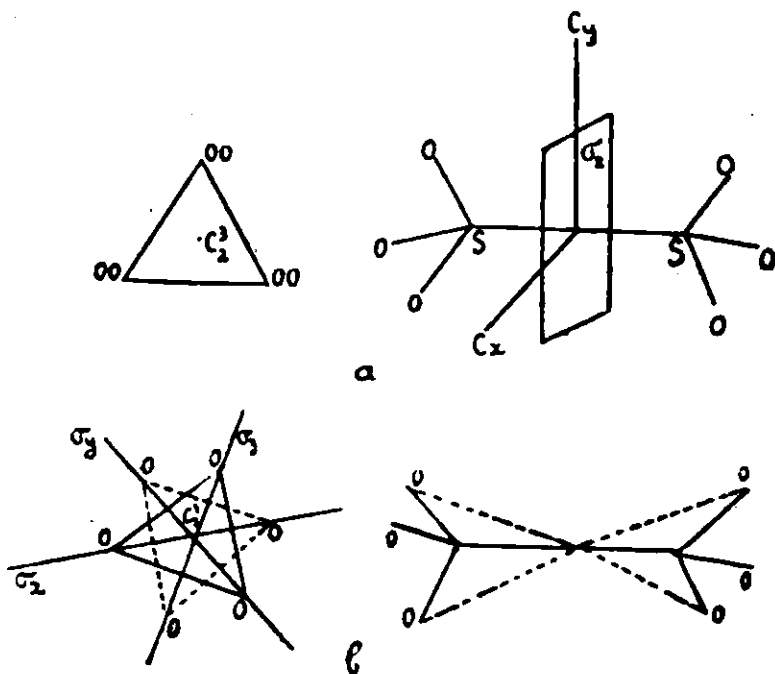


Fig. 2. — a, projection sur un plan perpendiculaire à l'axe ternaire et éléments de symétrie de l'ion S_2O_6 avec la symétrie D_{3h} .

b, projection sur un plan perpendiculaire à l'axe ternaire et vue en perspective de l'ion S_2O_6 avec la symétrie D_{3h} .

b) Chaque atome d'un des groupements SO_3 se trouve en face d'un vide, relativement à l'autre groupement. Autrement dit, ceux-ci sont tournés l'un par rapport à l'autre de 60° autour de C_3 . En plus de cet axe ternaire, il existe un centre de symétrie i et trois plans de symétrie σ_v passant par l'axe ternaire (symétrie D_{3d} (fig. 2 b)).

En nous inspirant d'un travail de Bartholomew et al. (16) sur une molécule

Symétrie D_{3h}	type de vibration	Éléments de symétrie				Activité		Nombre
		C_3^3	σ_h	σ_v	C_2	Ra	IR	
A_1'		s	s	s	s	p	la	3
A_1''		s	as	as	s	v	la	1
A_2'		s	s	s	as	v	la	0
A_2''		s	as	as	as	v	M_2	2
E'		e	e	s	e	dp	M_1	3
E''		e	e	as	e	dp	la	3

Symétrie D_{3d}	type de vibration	Éléments de symétrie				Activité		Nombre
		C_3^3	σ_h	i				
A_{1g}		s	s	s		p	la	3
A_{1u}		s	as	as		v	la	0
A_{2g}		s	as	s		v	la	1
A_{2u}		s	s	as		v	M_2	2
E_g		e	s	s		dp	la	3
E_u		e	s	as		v	M_1	3

Après avoir donné la manière d'obtenir les modes de vibration correspondant, pour l'ion S_3O_3 , à ces différentes clauses, nous reviendrons sur ces tableaux pour voir s'il est possible de choisir entre les deux modèles moléculaires indiqués.

Modes de vibration de l'ion S_3O_3 .

L'établissement des modes de vibration est le même qu'il s'agisse des symétries D_{3h} ou D_{3d} : seules les règles de sélection varieront, comme nous venons de l'indiquer. Nous avons représenté ces mouvements dans la figure 3 sans faire d'hypothèse particulière sur la situation respective des deux groupements SO_3 . Nous partirons d'une molécule plus simple, du type de l'ion oxalique, que nous avons étudiée antérieurement (fig. 4). En passant du modèle X_2O_4 au modèle X_3O_6 , restent simples, les modes de vibration :

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{l} D_{3h} \text{ du type } A_1' \\ D_{3d} \text{ — } A_{1g} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \nu_1 \quad \nu_2 \quad \nu_3 \\ A_1'' \\ A_{2u} \end{array} \quad \begin{array}{l} \nu_4 \\ A_2'' \\ A_{2g} \end{array}$$

Par contre, dans les autres mouvements qui suivent, parmi les trois atomes de chaque groupement SO_3 , deux d'entre eux peuvent ne pas vibrer en phase avec le dernier. Il existe deux possibilités pour ce mouvement, que l'on ne peut pas séparer, les trois atomes d'oxygène étant supposés indiscernables entre eux (voir ci-dessous), ce qui conduit à six vibrations doubles dégénérées, antisymétriques par rapport à l'axe C_3^3 :

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{l} D_{3h} \text{ du type } E' \\ D_{3d} \text{ — } E_g \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \nu_5 \quad \nu_6 \quad \nu_{11} \\ E'' \\ E_g \end{array} \quad \begin{array}{l} \nu_7 \quad \nu_{10} \quad \nu_{12} \\ E'' \\ E_g \end{array}$$

Dans la figure 3, ces vibrations dégénérées, sont représentées d'une manière tout à fait schématique en choisissant seulement l'un des mouvements possibles. Pour avoir la vibration réelle il faudrait combiner ce mouvement avec l'autre. Au total, on retrouve bien 18 vibrations pour le modèle X_3O_6 , mais 12 seulement sont distincts.

Pour identifier des modes de vibration avec les fréquences observées, on peut partir des remarques suivantes : $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ représentent des vibrations de valence des groupements SO_3 (en phase ou en opposition de phase). Ce sont donc les fréquences les plus élevées observées. Par analogie avec les résultats d'autres molécules, les fréquences de ν_5 et ν_6 sont plus basses que celles de ν_7 et ν_8 .

$$\nu_1 \sim 990 \quad \nu_2 \sim 1095 \quad \nu_3 \sim 1200 \quad \nu_4 \sim 7, \text{ cm}^{-1}$$

Les vibrations de déformation du même groupement SO_3 sont représentées par ν_5 et ν_6 (en phase ou en opposition de phase) :

$$\nu_5 \sim 57$$

$$\nu_6 \sim 7$$

$$\nu_7$$

ν_8 et ν_9 donnent bien, comme l'on pouvait s'y attendre, des raies Raman polarisées. Les autres modes de vibration représentent des mouvements de toute la molécule. Mais, au lieu des cinq fréquences attendues, — ν_7 étant interdit dans la diffusion et dans l'absorption pour les deux modèles, — nous n'en connaissons que deux. La raie Raman polarisée à 280 cm^{-1} pour le dithionate de sodium s'accorde sûrement avec la vibration ν_4 . La fréquence infrarouge 515 cm^{-1} peut représenter ν_8 ou ν_{11} , mais probablement plutôt ν_{11} . Par suite ν_8 , ν_9 , ν_{12} , qui manquent alors, sont à chercher vers des fréquences basses.

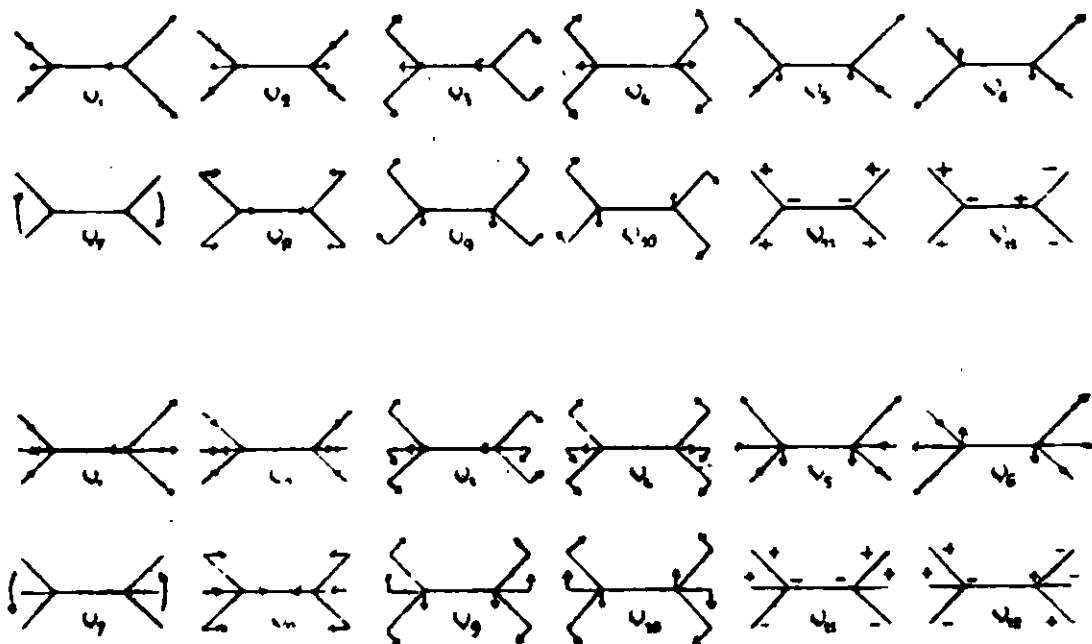


Fig. 3. — En haut : modes de vibration de l'ion oxalique OOC-COO ;
En bas : modes de vibration de l'ion S_2O_4 .

Nous nous trouvons ainsi avoir identifié, avec des modes de vibration, la totalité des fréquences observées dans l'absorption et dans la diffusion, à l'exception toutefois d'une région d'absorption forte ou assez forte vers 1600 cm^{-1} . Elle ne représente pas, à notre avis, une vibration fondamentale, et d'ailleurs elle ne se retrouve pas dans les spectres de réflexion de Sihoven. Aucun harmonique ne tombe dans cette zone, de sorte que nous devons l'attribuer à des fréquences de combinaison. On peut prendre, par exemple :

$$\text{ou : } 990 + 575 = 1565\text{ cm}^{-1} \\ 1096 + 515 = 1610\text{ cm}^{-1}$$

La première explication conduit à une fréquence un peu faible. Nous pensons que, suivant les règles de sélection que nous envisagerons plus loin, la deuxième peut seule convenir. Elle fournit d'ailleurs une meilleure concordance avec l'expérience.

Choix entre les deux modèles possibles pour l'ion S_2O_4 .

D'après les tableaux donnés plus haut, nous allons indiquer d'abord les différences que l'on peut attendre dans les spectres de diffusion et d'absorption, suivant que la symétrie est D_{2h} ou D_{2d} .

Vibrations simples du type A : aucun changement pour D_{2h} ou D_{2d} .

Vibrations dégénérées :

D_{2h} , type E'' ou D_{2d} , type E_g , pas de changement
 D_{2h} , — E' : dp, M_{11} , ou D_{2d} , type E_u : r, M_{11} .

La seule modification consiste ainsi en ce que les vibrations dégénérées du type E' ou E_u , qui se correspondent, et qui sont actives dans l'infrarouge, peuvent apparaître dans la diffusion pour la symétrie D_{2h} , alors qu'elles restent interdites pour la symétrie D_{2d} . Autrement dit, dans ce dernier cas, il n'existera pas d'alternance

complète entre l'absorption et la diffusion, alors que dans l'autre, trois fréquences peuvent être communes. Comme nous trouvons une alternance, devons-nous conclure à la symétrie $D_{\Delta\Delta}$? Nous pensons qu'il s'agit d'une probabilité mais non d'une certitude. En effet, de toutes manières, avec la symétrie $D_{\Delta\Delta}$, les trois raies Raman dépolarisées du type E' doivent rester faibles et, par suite, peuvent très bien ne pas être venues sur la plaque, d'autant plus que, comme nous l'avons vu, le spectre Raman ne comporte en tout que trois raies et aucune raie dépolarisée, alors que, de toutes manières, que l'on adopte l'un ou l'autre des symétries $D_{\Delta\Delta}$ ou $D_{\Delta\Delta'}$, nous devrions en trouver trois.

Notons qu'il serait possible, avec les règles de sélection des harmoniques, ou des fréquences de combinaison, de faire un choix entre les deux modèles moléculaires, et quoique nos mesures ne s'étendent pas dans la région convenable, il nous paraît intéressant d'indiquer les différences que l'on peut prévoir (1).

Avec la symétrie $D_{\Delta\Delta}$ ou $D_{\Delta\Delta'}$, tous les harmoniques pairs des vibrations du type A sont interdits dans l'absorption, alors que les harmoniques impairs se trouvent permis. Les différences apparaissent avec les vibrations dégénérées. Ainsi, avec $D_{\Delta\Delta}$, les harmoniques pairs et impairs de E' sont permis dans l'infrarouge, alors qu'avec $D_{\Delta\Delta'}$, les harmoniques pairs de E_{Δ} (qui correspond à E'), sont interdits. Pour plus de netteté, nous avons dressé le tableau suivant :

Vibrations simples	Symétrie $D_{\Delta\Delta}$	Symétrie $D_{\Delta\Delta'}$	Remarques
—	—	—	—
Harmoniques pairs $2nA$.	Interdits dans l'absorption.		pas de différence.
— impairs $(2n+1)A$	Permis dans l'absorption.		
Vibrations dégénérées.	Harmoniques pairs $2nE'$ et impairs $(2n+1)E'$ permis dans l'absorption.	harmoniques pairs $2nE_{\Delta}$ interdits dans l'absorption harmoniques impairs $(2n+1)E_{\Delta}$ permis.	différences
	Harmoniques pairs $2nE''$ permis dans l'absorption; harmoniques impairs $(2n+1)E''$ interdits dans l'absorption.	harmoniques pairs $2nE_{\Delta}$ et impairs $(2n+1)E_{\Delta}$ interdits dans l'absorption.	différences

C'est donc pour les harmoniques des vibrations dégénérées qu'il peut exister des différences entre les symétries $D_{\Delta\Delta}$ et $D_{\Delta\Delta'}$. D'une manière générale, avec le centre de symétrie de $D_{\Delta\Delta'}$, le spectre infrarouge doit être moins riche en harmoniques que pour la symétrie $D_{\Delta\Delta}$. Nous avons attribué la vibration 515 cm^{-1} au type E' ou E_{Δ} ; or, $2 \times 515 = 1030\text{ cm}^{-1}$, qui tombe dans notre région. Cette combinaison devrait être permise avec la symétrie $D_{\Delta\Delta}$ et interdite avec la symétrie $D_{\Delta\Delta'}$; mais cette fréquence se confond pratiquement avec la très forte région d'absorption vers 990 cm^{-1} , de sorte que sa présence ou son absence ne peut établir, d'une manière certaine, quelle symétrie nous devons adopter pour l'ion S_2O_4 .

(1) Lorsque l'on compare les fréquences des vibrations de l'ion oxalique avec celles de S_2O_4 , ces dernières apparaissent toujours inférieures aux autres. Pour l'ion oxalique, nous avons donné: ν_1 370, ν_2 525-575, ν_3 660, ν_4 280-320 cm^{-1} , ce qui indique un ordre de grandeur des mêmes vibrations pour S_2O_4 .

(1) Nous rappellerons que l'on arrive facilement à cette sélection en effectuant le produit symbolique des symétries pour les différents éléments. Par exemple, pour l'harmonique $2A_1$:

$$\begin{array}{cccc} s & as & as & s \\ s & as & as & s \end{array}$$

Le produit est $s \quad s \quad s \quad s$ dont la symétrie caractérise une vibration du type A_1 .

(p, ia). — Pour la combinaison $A_1 + E'$, on trouve :

$$\begin{array}{cccc} s & s & s & s \\ e & e & s & e \end{array}$$

Pour expliquer les bandes vers 1600 cm^{-1} , nous avons proposé les combinaisons :

$$990 + 575 = 1565.$$

Symétrie D_{3h} : type A''_1 et A''_2 : vibration résultante du type A'_1 (p , $1a$).
 D_{3h} A''_1 et A''_2 — — A'_{1g} (p , $1a$)

$$\text{ou } 1095 + 515 = 1610.$$

Symétrie D_{3h} : type A'_1 et E' : vibration résultante du type E' (dp , M_1).
 D_{3h} A'_{1g} et E_g — — E_g (v , M_1).

Dans l'hypothèse de l'une ou de l'autre symétrie, la première combinaison est *interdite* et la deuxième combinaison est permise dans l'absorption.

Indiquons rapidement une comparaison entre ces conclusions et celles que fournit une étude par les rayons X (17).

Ceux-ci, comme nous l'avons mentionné, indiquent l'existence d'une formule double S_2O_4 , avec un axe de symétrie ternaire, sur lequel se trouvent les atomes de soufre : résultat entièrement d'accord avec celui de l'absorption infrarouge et de la diffusion Raman. Avec les rayons X, on peut, de plus, placer les atomes métalliques dans le réseau et indiquer le nombre de molécules à la maille. Sur la question de savoir si les deux groupements SO_3 , qui possèdent une structure pyramidale, sont tournés l'un par rapport à l'autre, ou bien si les atomes de l'un des groupements se trouvent en face de ceux de l'autre, tous les auteurs ne semblent pas entièrement d'accord, et d'ailleurs l'analyse pour l'interprétation des diagrammes de poudres, reste fort délicate. L'activité optique présentée par les sels alcalins et la symétrie hexagonale semblent pencher en faveur de la première hypothèse.

Structure du groupement SO_3 .

Quoique nous nous proposons de revenir, dans une publication ultérieure, sur la structure du groupement SO_3 , lorsque nous aurons examiné les spectres d'absorption infrarouges de sulfonates et de sulfates métalliques, nous donnerons néanmoins quelques explications, sur l'état de la question.

Au cours de nombreuses études sur le groupement carboxyle dans les sels métalliques (15), nous avons établi qu'il existait une résonance entre les liaisons de deux atomes d'oxygène avec l'atome de carbone. On ne doit plus parler d'une structure dissymétrique $C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$, mais d'une structure symétrique $C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$. En par-

ticulier, nous avons montré que les forces de liaison reliant le carbone et chacun des atomes d'oxygène étaient comprises entre la valeur qu'elles possèdent pour une « simple » liaison C-O et une « double » liaison C = O.

Nous pensons que, pour le groupement SO_3 , il doit en être encore de même, c'est-à-dire que les trois atomes d'oxygène reliés au soufre sont indiscernables. Il n'existe pas, ainsi qu'on l'a écrit ordinairement dans les dithionates métalliques, deux atomes d'oxygène, reliés au soufre par une liaison S = O et un par une liaison S-O, dans chacun des groupements SO_3 . En représentant la force de liaison correspondante par f_1 dans le premier cas et par f_2 dans le deuxième cas, et en considérant les trois atomes d'oxygène comme équivalents, chacun serait rattaché au soufre par une force $\frac{2f_1 + f_2}{3}$. Il y aurait, ici encore, résonance entre les liaisons des trois atomes

d'oxygène et de l'atome de soufre. Cette conception se montre d'ailleurs en accord avec les déterminations des rayons X, où il existe un axe de symétrie ternaire, et où les trois atomes d'oxygène se présentent comme indiscernables entre eux.

Actuellement, nous ne pouvons pas entrer dans des calculs, et nous devons nous contenter d'indications générales. Dans la molécule SO_3 , angulaire et symétrique, les trois fréquences observées à 525, 1145 et 1334 cm^{-1} conduisent, suivant les indications données dans la monographie de Kohlrausch sur l'effet Raman (t. 2, p. 132) à une force de liaison S = O de $f_1 = 9,56 \cdot 10^8$ dynes/cm (avec un angle d'environ 120° et une constante s'opposant à la déformation de cet angle : $2d = 1,60 \cdot 10^8$ dynes/cm).

En passant à l'hydrosulfite de sodium, les vibrations de valence propres à chaque groupement SO_2 se placent entre 913 et 1112 cm^{-1} , c'est-à-dire à des fréquences nettement plus basses que pour SO_3 , ce qui indique immédiatement une diminution dans les forces de liaison entre S et O. (Si l'on avait une liaison S = O, on devrait retrouver les bandes dans la même région que SO_3 .) En première approximation, on peut s'attendre, pour les hydrosulfites à une force de liaison voisine de $\frac{f_1 + f_2}{2}$.

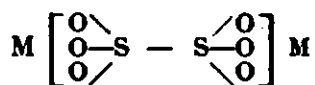
Considérant maintenant le groupement SO_2 dans les dithionates, nous pensons encore que s'il existait une ou deux liaisons $\text{S} = \text{O}$, il devrait apparaître des fréquences de valence $\text{S} = \text{O}$ au-dessus de 1200 cm^{-1} , ce qui n'a pas lieu. De plus, comme $\frac{2f_2 + f_1}{2}$ (force de liaison dans S_2O_4) est supérieur à $\frac{f_1 + f_2}{2}$ (force de liaison dans S_2O_3), les fréquences de certaines bandes attribuables à des vibrations de valence des groupements SO_2 ou SO_3 , doivent, en première approximation, être supérieures, pour les dithionates, à celles des hydrosulfites, ce qui, du reste, se montre confirmé par l'expérience pour le sel de sodium (le seul dont on ait pu mesurer jusqu'ici les spectres d'absorption dans les deux cas).

Un autre argument très net en faveur de l'équivalence entre les liaisons du soufre et de l'oxygène dans les dithionates métalliques résulte des considérations de symétrie. Nous avons admis que, dans ce qui précède, les deux groupements SO_2 possédaient un axe ternaire et, avec cette hypothèse seulement, il peut exister des vibrations doubles dégénérées. S'il en était autrement, les dégénérescences seraient levées et les 18 modes de vibration de l'ion S_2O_4 deviendraient distincts. En conservant les seuls éléments de symétrie possibles (deux plans définissant un axe binaire) les deux groupements SO_2 étant placés comme dans la symétrie D_{2h} : elles apparaîtraient, sauf trois, actives à la fois dans l'absorption et dans la diffusion. Si, au contraire, les deux groupements SO_2 se présentaient comme tournés l'un par rapport à l'autre, ainsi que nous l'avons envisagé dans la symétrie D_{2h} , il n'existerait plus aucun élément de symétrie et toutes les vibrations donneraient lieu, à la fois, à des bandes infrarouges et à des raies Raman. Dans les deux hypothèses, on devrait donc trouver :

1° Une concordance entre l'absorption et la diffusion qui, comme nous l'avons vu, n'existe pas;

2° Un nombre de bandes infrarouges ou de raies Raman très supérieur à celui qui a été observé, même en admettant que, par suite de leur faiblesse, certaines bandes prévues puissent ne pas apparaître dans les spectres.

Pour ces raisons, il faut modifier la formule généralement admise pour les dithionates métalliques et écrire :



En terminant, il est intéressant de comparer la force de liaison $\text{S}-\text{S}$, dans les dithionates, avec celle que l'on trouve dans les thiosulfates et l'hydrosulfite de sodium. Dans ces calculs, nous avons admis que les groupements SO_2 ou SO_3 vibraient comme des masses uniques.

$$(\text{SO}_2) \rightleftharpoons (\text{SO}_2) \text{ fréquence de la vibration } \left\{ \begin{array}{l} 407 \text{ cm}^{-1} \text{ } f_{\text{S-S}} = 3,10^8 \text{ dynes/cm.} \\ 448 \text{ } 3,76 \end{array} \right.$$

$$\text{S} \rightleftharpoons (\text{SO}_2) \quad \text{—} \quad \text{—} \quad 448 \quad = 2,68$$

$$(\text{SO}_2) \rightleftharpoons (\text{SO}_2) \quad \text{—} \quad \text{—} \quad 280 \quad = 1,84$$

On arrive ainsi à la conclusion que l'écriture symbolique avec une « simple » liaison $\text{S}-\text{S}$ se montre parfaitement justifiée.

Nous remercions M. Cabannes pour l'intérêt qu'il a porté à nos travaux et pour les facilités de tous ordres qu'il nous a données, M. J.-P. Mathieu pour le spectre Raman qu'il a mesuré à notre intention ainsi que M^{lle} A. Delay pour son assistance dans l'enregistrement et le dépouillement des spectres.

Fréquences en cm^{-1} des maxima d'absorption.

Dithionate de :

Na	513 (f)	582 (F)	985 (F)	1194 (F)	1571 (F)	
Mg	574 (F)	595 (f?)	981 (F)	1090 (f)	1186 (m)	1638 (F)
K	520 (F)	581 (F)	818 (ab)	985 (F)	1210 (F)	1356 (F)
Mn	583 (at)	989 (F)	1095 (F)	1210 (f)	1612 (F)	
Ni	565 (f?)	992 (F)	1027 (f?)	1212 (f)	1660 (F)	
Co	570 (f?)	800 (f?)	998 (F)	1100 (f)	1237 (F)	1638 (F)
Cu	576 (F)	596 (f?)	966 (f)	1090 (a)	1172 (f?)	1586 (F)
Cd	574 (F)	596 (f?)	992 (F)	1213 (F)	1625 (F)	
Ba	558 (F)	989 (F)	1194 (F)	1535 (F)		

Dithionate de dithionato-pentammine. 574 (F) 806 (m) 968 (F) 1169 (F) 1599 (F).

Dithionate purpuréo. 569 (F) 844 (f?) 987 (m) 1106 (f) 1210 (F) 1644 (F).

Dithionate de cobalti-formo-pentammine. 574 (F) 715 (m) 796 (m) 838 (aF) 972 (F) 1093 (F) 1612 (F).

(1) KOLBE, *J. Prakt. Chem.*, 1879, **89**, 484. — (2) BAUBIGNY, *Comptes rendus*, 1909, **149**, 735 et 858. — (3) CORNEC, *Ann. Chim. Phys.*, 1913, **89**, 490. — (4) PASCAL, *Diamagnétisme et constitution chimique*, Paris, Doin, 1925, p. 106; *Revue générale des Sciences*, 15 juillet 1923. — (5) SIEGBAHN, *Spectroscopy of X-Rays*, 1925. — (6) HUGGINS, *Phys. Rev.*, 1928, **81**, 916. — (7) M^{me} R. et Cl. DUVAL, *Comptes rendus*, 1930, **191**, 843. — (8) CORNEC et MULLER, *Comptes rendus*, 1932, **194**, 1735. — (9) MULLER, *Thèse*, Paris, 1937. — (10) GELIS, *Ann. Chim. Phys.*, 1862, **65**, 222. — (11) M^{me} R. DUVAL, *Thèse*, Paris, 1932. — (12) V. SIHOVEN, *Z. f. Phys.*, 1923, **20**, 272; *Ann. Acad. Fennicae*, 1924, **20** A, pt 7. — (13) P. PRINGSHEIM et M. YOST, *Z. f. Phys.*, 1929, **58**, 1. — (14) J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1933, **196**, 1011; J. LECOMTE et P. LAMBERT, *Comptes rendus*, 1929, **189**, 155; *Ann. Comb. Liq.*, 1931, n° 6, 1001; *Ann. de Phys.*, 1932, **18**, 331; *Ibid.*, 1938, **10**, 503; *Public. sc. et techn. Ministère d. l'Air*, Paris, Gauthier-Villars, n° 34, 1933 et n° 142, 1939. — (15) J. LECOMTE et R. FREY-MANN, *Bull. Soc. Chimique France*, 1941, **8**, 601, 612, 622; Cl. DUVAL, J. LECOMTE et M^{me} F. DOUVILLÉ, *Ann. de Phys.*, 1942, **17**, 5; *Bull. Soc. Chimique France* 1942, **9**, 548; *Ibid.*, 1942, **9**, 263; M^{me} R. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1941, **218**, 1000; M^{me} R. DUVAL, Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1942, **215**, 525; Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1942, **215**, 131; *Bull. Soc. Chimique France*, 1943, **10**, 180 et sous presse... — (16) E. BARTHOLOMÉ et J. KARWEIL, *Z. phys. Chem. B.*, 1938, **89**, 1. — (17) W. H. BARNES et G. V. HELWIG, *Can. J. Res.*, 1931, **4**, 565; M. L. HUGGINS, *Amer. Min.*, 1931, **18**, 580; G. HAGG, *Z. Kristall.*, 1932, **88**, 265; G. V. HELWIG, *Z. Kristall.*, 1932, **88**, 485; G. HAGG, *Z. phys. Chem. B.*, 1932, **18**, 327; W. H. BARNES et A. V. WENDLING, *Amer. Min.*, 1938, **88**, 391; *Z. Kristall.*, 1938, **99**, 153.

(Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne.)

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 7 JUILLET 1944.

Présidence de M. L. HACKSPILL, vice-président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Est nommé Membre de la Société :

M. F. GUICHARD.

Sont présentés et nommés Membre de la Société

LABORATOIRE DU BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET GÉOPHYSIQUES, 250, rue Saint-Jacques, présenté par MM. JOLIBOIS et MONTAGNE.

M. Hubert DUTEL, ingénieur chimiste à la Société Potasse et Engrais chimiques, 18, montée du Petit-Versailles, Caluire (Rhône), présenté par MM. CHAPAS et PARIS.

M. Joseph LEPERCO, directeur général des Usines de la Société Chimique de Gerland, 49, rue de la République, à Lyon;

M. Marcel FAIDUTTI, chef de laboratoire de la Manufacture Lyonnaise de Caoutchouc, 73, rue du 4-Août; Villeurbanne;

M. Antoine SAUNIER, chef de laboratoire de la Société Chimique de Gerland 163, rue de Gerland, Lyon,

Présentés par MM. CHAPAS et PARIS.

M^{lle} Marie-Sylvette MONTEIL, licencié ès sciences, aide technique à l'Institut de Chimie de Toulouse, 17, rue Sainte-Catherine, Toulouse (Haute-Garonne), présentée par MM. DELABY et CHAMPETIER.

Le pli cacheté n° 903 a été déposé le 7 juillet par M. Georges CHAUDRON.

Nous avons appris récemment la mort de M. A. TRILLAT, Membre de la Société depuis 1908. Le Secrétaire Général en informe l'assemblée dans les termes suivants :

Notre confrère, Auguste TRILLAT, décédé subitement à Carthage, le 2 avril dernier, naquit le 14 février 1861, à Pont-de-Beauvoisin (Isère). Après un séjour au laboratoire de VON BAYER, alors professeur à l'Université de Munich (1885), il fut chargé de conférences à l'École de Physique et de Chimie (1897), puis d'un cours d'analyse à l'Institut Pasteur (1901-1904); il fut alors nommé chef du Service des Recherches appliquées à l'Hygiène dans cet établissement où se déroulera désormais toute sa carrière scientifique.

Le nom d'Auguste TRILLAT est inséparable de l'étude du formol et tous ses travaux qui pourraient sembler disparates sont au contraire le développement harmonieux d'une même idée directrice. Leur point de départ a été la préparation industrielle du soluté d'aldéhyde formique dont il eut à s'occuper, dès 1884, alors qu'il n'était encore qu'aide chimiste aux Usines de Matières colorantes de la Plaine (Suisse) et qu'il appliquait à la préparation du violet hexaméthylé. C'est en 1888, au laboratoire de Schutzenberger au Collège de France, qu'il découvrit le perfectionnement important dans la fabrication industrielle du formol; et dès lors, abondamment pourvu d'une matière première aussi réactive et jusque là si peu répandue, il s'attacha à en étudier les multiples applications dont il entrevoyait l'intérêt considérable en chimie aussi bien qu'en hygiène. « Le point de suture de ces deux grands groupes (de travaux), a-t-il écrit, est l'étude des propriétés antiseptiques du formol qui me conduisirent dans le domaine de l'hygiène et de l'épidémiologie, d'après un programme qui fut soumis à M. DUCLAUX et agréé par lui en 1901, époque à laquelle je rentrai à l'Institut Pasteur. » Ce faisant, il suivait l'exemple du génial fondateur de cet illustre établissement, PASTEUR, qui observa patiemment les cristaux pendant plus de dix ans « avec son œil de myope » et dont l'œuvre biologique se développa logiquement sans qu'il se départit jamais de la rigueur expérimentale du cristallographe originel.

Nous ne pouvons même esquisser les questions si diverses soumises à l'examen d'Auguste TRILLAT dans cette trop brève évocation à sa mémoire : elles feront l'objet d'une notice détaillée à paraître dans notre Bulletin, dès que les circonstances

Signalons cependant à cette place, qu'il découvrit la caséine formolée ou galalithe en 1893, et les premières résines synthétiques formaldéhyde-phénol du type bakélite l'année suivante.

Rappelons de plus que notre regretté confrère présida aux destinées du Conseil d'Hygiène de la Seine, de l'Association des Chimistes de sucrerie et de distillerie, que les divers ministères s'assurèrent son concours : le Comité d'Hygiène industrielle du ministère du Travail, le Conseil technique de la Marine, le Commerce extérieur dont il fut conseiller dès 1900; et qu'il fut chargé de maintes missions tant en France qu'à l'étranger par l'Agriculture, le Commerce ou la Guerre. Dans ce département ministériel, il fut chargé en 1915 de la direction d'un laboratoire d'études chimiques.

Sa carrière fut marquée à tous les échelons par de flatteuses distinctions : lauréat du prix Leblanc de notre Société, il fut aussi distingué par l'Académie des Sciences, par l'Académie de Médecine (il en devint Membre en 1937), par la Société d'Encouragement. Dans l'ordre de la Légion d'honneur, il fut nommé chevalier en 1901, puis promu officier en 1911 et commandeur en 1923.

La SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE prie M. J.-J. TRILLAT, Membre également de notre Compagnie et fils de notre éminent confrère disparu, ainsi que sa famille, d'agréer l'expression de ses sentiments attristés jointe à celle de sa douloureuse sympathie.

A la demande de MM. POLONOVSKI et LECOQ, il est procédé à l'ouverture du pli cacheté n° 791, déposé le 5 juillet 1939. Le mémoire contenu portant le titre : *Sur la structure de la cytosine*, paraîtra dans un prochain Bulletin.

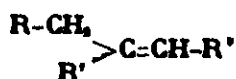
Sur l'autoxydation des carbures éthyléniques;

par M. C. PAQUOT.

(9.6.1944)

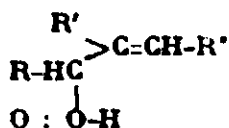
L'étude précise des produits obtenus au cours des phénomènes d'autoxydation des carbures éthyléniques, difficile à mener à bien par suite des très faibles rendements, a fait l'objet de travaux fragmentaires qui sont d'abord rappelés.

En s'appuyant sur ces travaux et sur l'étude d'ensemble des phénomènes d'autoxydation catalysée par les phthalocyanines faite par l'auteur, on peut montrer que tous les produits obtenus dans l'autoxydation dérivent de deux types de peroxydes organiques; pour un carbure de formule :

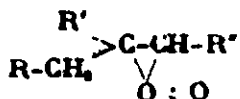


ces peroxydes sont :

Peroxyde type P₁ :



Peroxyde type P₂ :



L'étude des phénomènes d'oxydation par l'oxygène catalysée par les phthalocyanines fera l'objet d'une communication ultérieure.

Une méthode rapide pour l'analyse qualitative des alliages légers;

par MM. H. MOUREU, P. CHOVIN et L. TRUFFERT.

(9.6.1944).

La méthode préconisée permet de détecter très rapidement des traces infimes de tous les métaux présents dans les alliages légers à base d'aluminium ou de zinc.

Elle s'inspire de la méthode de G. CHARLOT et D. BEZIERs et elle consiste à utiliser pour chaque métal une réaction spécifique de ce métal, ou rendue telle, en ajustant convenablement le pH ou en complexant les ions gênants. Les réactions sont effectuées soit en micro-tubes à essai, soit à la goutte sur papier filtre, selon les cas.

L'alliage est attaqué par de la soude diluée et dans la liqueur sodique on recherche directement le glucinium et l'aluminium par l'aurine-tricarboxylate d'ammonium puis si la réaction est positive on recherche le cuivre et le cadmium par la réaction de la solution de ces deux métaux.

le glucinium par la quinalizarine et l'aluminium par le noir bleu au chrome NR qui donne en lumière ultra-violet une fluorescence caractéristique de ce métal; on recherche également le zinc par la réaction au mercurisulfocyanure d'ammonium. Le résidu de l'attaque sodique est repris par l'acide chlorhydrique et, après séparation éventuelle de la silice, on recherche dans la solution le manganèse par la réaction au persulfate de sodium, le chrome, après sa transformation en chromate par la diphenylcarbazine, le cuivre par l'acide rubéanique en milieu citrate, le cobalt par le β -nitroso- α -naphthol, le nickel par la diméthylglyoxime, le fer par le sulfocyanure d'ammonium et l'alcool benzylique, et le magnésium, après séparation de tous les autres métaux par le diéthylthiocarbamate de sodium, par le *p*-nitrobenzène-azo- α -naphthol.

Dispositif pour l'étude de réactions d'équilibre entre gaz et solides.

Essais d'oxydation de OCu , par la vapeur d'eau:

par Louis DOMANGE.

(10.6.1944).

L'appareil utilisé comprend un tube cylindrique de silice, chauffé électriquement et ayant son axe vertical. Ce tube fait partie d'un circuit dans lequel est intercalé un saturateur de vapeur maintenu à température constante. Dans un tel appareil les gaz montent dans le tube de silice. Ils circulent automatiquement, passant successivement sur des plateaux en chicane, garnis des substances solides et placés au centre du tube de silice, et dans le saturateur de vapeur.

L'équilibre est atteint rapidement. La mesure de la pression totale et celle de la température du saturateur permettent de déterminer les pressions partielles des constituants gazeux (au nombre de deux).

L'intérêt d'un tel appareil réside dans le fait que la circulation se fait seule, en particulier en l'absence du mercure. Cela permettra d'étudier des réactions dans lesquelles interviennent des substances telles que le chlore ou le brome.

Des expériences conduites dans cet appareil avec l'oxyde cuivreux et la vapeur d'eau montrent que, jusqu'à 950°C , l'action oxydante de la vapeur d'eau est pratiquement nulle. Il n'est donc pas possible de préparer OCu , en envoyant un mélange de vapeur d'eau et d'hydrogène sur l'oxyde OCu .

Contribution à la synthèse d'hydrocarbures lubrifiants;

par MM. P. CAGNIANT et A. DELUZARCHE.

(28.5.1944).

Les auteurs étudient les méthodes de préparation d'hydrocarbures lubrifiants et de leurs dérivés par alcoylation des hydrocarbures polycycliques aromatiques et hydroaromatiques, ainsi que les possibilités d'utilisation de telles substances comme dopes et paraffins dans l'industrie des lubrifiants de remplacement.

Contribution au problème de la mésomérie dans les combinaisons aromatiques,
par BUU-HOI et PACAULT.

(15.6.1944).

Les auteurs montrent à la fois par des arguments chimiques et des arguments physiques la nécessité de reviser les formules de certains hydrocarbures aromatiques et de leurs dérivés.

Application des spectres de rayons X en rayonnement rigoureusement monochromatique à quelques problèmes de chimie minérale;

par MM. René FAIVRE et Georges CHAUDRON.

Des cristallographes ont déjà appliqué à des problèmes de chimie colloïdale et de métallurgie une technique de spectrographie X en rayonnement rigoureusement monochromatique. Nous avons pensé que l'utilisation de cette technique en chimie minérale pourrait être très féconde. Grâce aux qualités de clarté des spectres (absence de fonds continu) et de finesse (focalisation du rayonnement) nous avons résolu quelques problèmes relatifs à la déshydratation de SO_4Ca , $1/2 \text{H}_2\text{O}$, à l'allotropie du soufre et à l'isodimorphisme de CO_3Ca et CO_3Sr , impossibles à étudier par la technique habituelle.

Société chimique de France. Section de Lyon.

SÉANCE DU 29 JANVIER 1944.

Présidence de M. LICHTENBERGER, Président.

Sur la préparation des polyalcoylcyclobutanones;
par J. COLONGE et D. JOLY.

L'un des auteurs a antérieurement constaté (J. COLONGE, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 13) qu'en condensant la diéthylcétone par l'acide bromhydrique anhydre, il se fait une cétone β -bromée (C_6H_5), $CBBr-CH(CH_3).CO.C_6H_5$, que la potasse alcoolique transforme en un mélange de cétone éthylénique, la méthyl-4, éthyl-5 heptène-4 one-3 et de cétone cyclanique, la diméthyl-1.3 diéthyl-2.2 cyclobutanone-4.

En vue d'obtenir d'autres cyclobutanones, les auteurs ont préparé, par action de l'acide bromhydrique sur des cétones α - et β -éthyléniques, toute une série de cétones β -bromées, qui ont été soumises à l'action de la potasse alcoolique; les cétones cyclobutaniques, mélangées de cétones éthyléniques initiales, ont été isolées à l'aide de leurs semicarbazones.

Ont été préparées :

Diméthyl-1.3 dipropyl-2.2 cyclobutanone-4. $E_b = 109^\circ$; $d_4^{20} = 0,875$;
semicarbazone F = 143° .

Méthyl-1 triéthyl-2.3.3 cyclobutanone-4. $E_b = 94^\circ$; $d_4^{20} = 0,882$;
semicarbazone F = 129° .

Triméthyl-1.3.3 diéthyl-2.2 cyclobutanone-4. $E_b = 93^\circ$; $d_4^{20} = 0,899$;
semicarbazone F = 187° .

Triéthyl-1.2.2 cyclobutanone-4. $E_b = 95^\circ$; $d_4^{20} = 0,885$;
semicarbazone F = 179° .

Diméthyl-1.1 diéthyl-2.2 cyclobutanone-4. $E_b = 85^\circ$; $d_4^{20} = 0,895$;
semicarbazone F = 226° .

De leurs essais, les auteurs tirent quelques règles relatives à l'influence des substitutions autour du groupement carbonyle sur la facilité de cyclisation des cétones β -bromées.

La constitution de ces cyclobutanones a été établie par oxydation permanganique qui conduit à des acides succiniques tri- et tétra substitués, dont certains n'étaient pas décrits, et qu'il a fallu synthétiser.

Acide α -méthyl α' - α' -diéthylsuccinique. F = 103° phénylimide F = 194° .

Acide triéthylsuccinique. F = 118° .

Acide α,α -diméthyl α' - α' -diéthylsuccinique. F = 145° .

Sur l'obtention de gaz de synthèse par combustion ménagée du méthane;
par Charles EICHNER, Marcel PERRIN et Marcel PRETTE.

Des trois procédés de transformation du méthane en hydrogène ou en gaz de synthèse : dissociation, conversion par la vapeur d'eau ou le gaz carbonique, et combustion ménagée, ce dernier a été le moins étudié. Il consiste à mettre en présence, à température assez élevée, deux volumes de méthane et un volume d'oxygène. Il est admis que la transformation peut être schématisée par l'équation :

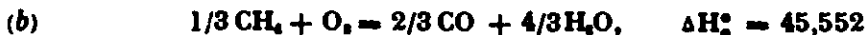


Mais une étude sommaire révèle que cette combustion est loin d'obéir à la réaction (1). En phase homogène, c'est-à-dire dans la flamme, comme au contact d'un catalyseur solide, le système final contient toujours, à côté de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, une certaine dose de gaz carbonique et de vapeur d'eau. On trouve également du méthane non transformé, si l'opération a lieu à une température assez modérée. Quand les réactifs sont envoyés sur une masse de contact initialement maintenue à une température uniforme, le catalyseur s'échauffe progressivement aux dépens du méthane, d'arrière des gaz frais et se refroidit à son tour.

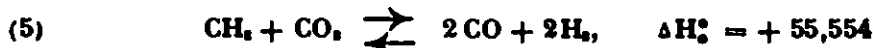
qui est plus exothermique que (1), et qui consomme tout l'oxygène, et une partie seulement du méthane.

Le reste de ce combustible est ensuite converti par les produits finaux d'oxydation obtenus au préalable.

D'après le principe de l'état initial et de l'état final, la combustion peut être représentée indifféremment par l'une des équations :



Puis la conversion est correctement définie par deux des équilibres :



Sur la base de cette conception, la composition du mélange gazeux en fin d'équilibres de conversion, a été calculée en fonction de la température et de la composition du mélange initial $\text{CH}_4 + a \text{O}_2$ ($a \geq 0,50$), en appliquant simultanément la loi d'action des masses aux deux équilibres (2) et (3). Le mélange à convertir est défini par la composition du mélange initial partiellement transformé par une des réactions (a) à (c), qui a consommé tout l'oxygène. Les valeurs des constantes en équilibres (2) et (3), sont calculées *a priori* en utilisant les chaleurs de réactions et les énergies libres des molécules récemment publiées par PITZER (*Chem. Rev.*, 1940, 27, 39).

Le système de deux équations obtenu est résolu par approximations successives. La même méthode est également appliquée aux mélanges $\text{CH}_4 + a \text{O}_2 + b \text{H}_2\text{O}$, qu'il est parfois préférable d'employer pour éviter des réactions secondaires gênantes, ou une température trop élevée dans la zone de combustion.

La confrontation des résultats expérimentaux et des valeurs ainsi calculées, montre qu'avec de nombreuses masses de contact, l'équilibre est aisément atteint entre 700° et 900° C, et n'est jamais dépassé, ce qui serait le cas si la réaction (1) était susceptible de se produire.

L'intérêt principal de cette confrontation réside dans l'examen des données expérimentales obtenues quand le catalyseur ne peut réaliser l'équilibre prévu. Les écarts entre les concentrations calculées et celles trouvées, apportent des indications importantes sur le mécanisme de la combustion, et même sur celle de la conversion. C'est ainsi que lorsque l'équilibre n'est pas atteint, on obtient toujours des gaz plus riches en vapeur d'eau, que ne le prévoit l'équilibre. Ceci condamne le mécanisme (c) de combustion, car s'il se produisait, toute l'eau trouvée devrait être formée par l'équilibre non atteint du gaz à l'eau. Il y a de même, presque toujours excès de gaz carbonique, ce qui prouve que sur presque toutes les masses de contact utilisées, la combustion ne peut se produire que selon la réaction (a) de combustion totale très exothermique. Les écarts observés quand on s'éloigne de l'équilibre, varient différemment pour le gaz carbonique et pour la vapeur d'eau, ce qui révèle que, selon le catalyseur, c'est l'un de ces deux gaz qui est l'agent de conversion le plus efficace.

Société Chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 11 DÉCEMBRE 1943.

Présidence de M. BÉNÉZECH.

Président	M. DOUQUE.
Premier Vice-Président	M. RÉMY.
Deuxième Vice-Président	M. CRISTOL.
Secrétaire	M. GUITER.

Sur quelques réactions de déshalogénéation en série alicyclique,
par M. MOUSSERON et F. WINTERITZ.

Dans un précédent travail (1), nous avons déjà rapporté quelques cas de déshalogénéation malonique de certains dérivés dibromés-1.2 du cyclohexane et étudié l'influence de substitutions sur la mobilité des halogènes. Nous avons voulu étendre ces réactions à des agents de débromuration autres que le malonate d'éthyle.

Action de l'éthylate de sodium sur le cyano-1 dibromo-1.2 cyclohexane (2). Après chauffage au bain-marie pendant 6 heures et hydrolyse, on isole des produits acides, qui après identification se sont révélés comme étant de l'acide cyclohexène-1 carbonique-1 :

$E_b = 137^\circ$; $d_{25} = 1,101$; $n_D = 1,49781$; amide $F = 127^\circ-128^\circ$;

ester méthylique :

$E_b = 190^\circ-192^\circ$; $d_{25} = 1,028$; $n_D = 1,47687$.

Le chlorure de cet acide copulé avec la méthyl-3 cyclohexylamine active (3) fournit la N (méthyl-3'-cyclohexyl)-cyclohexène-1 carbonamide :

$F = 111^\circ-111^\circ,5$, $[\alpha]_{440} = -26^\circ$; $[\alpha]_{570} = -22^\circ,60$,

identique en tous points à celle obtenue en partant d'un acide cyclohexène-1 carbonique de constitution bien déterminée.

Action du cyanacétate d'éthyle sodé sur les dibromo-dihydronaphtalènes. — Le dibromo-2.3 dihydronaphtalène-1.4 sous l'action du cyanacétate d'éthyle régénère entièrement le naphthalène; son isomère par contre, le dibromo-1.2 dihydronaphtalène-3.4 à côté d'un peu de produit acide fournit principalement le carbure de départ qui est le dihydro-3.4 naphthalène.

Ces résultats sont identiques à ceux obtenus par le malonate d'éthyle (4) ce qui d'ailleurs pouvait se prévoir.

Action du malonate d'éthyle sodé sur les dibromo et dichloro-5.6 cholestérol. — La réaction est conduite de la même façon que plus haut. En fin de réaction, dans les deux cas on ne peut isoler que du cholestérol. Ce résultat est à rapprocher de celui de DECOMBE et RABINOVITSCH (5) obtenu par hydrogénation au platine de ces dérivés dihalogénés, quoique le départ des deux chlores sous l'influence de l'hydrogène se fait en passant d'abord par le dérivé monohalogéné.

Dibromo-1.2 cyclohexane et acétylacétone sodée. — La réaction est effectuée par chauffage en tube scellé à 180° pendant 12 heures, mais aucun produit de substitution n'a pu être isolé. Par contre, en faisant agir l'acétylacétone sodée sur le chloro-1 cyclohexène-2 en milieu alcoolique et au bain-marie nous avons pu atteindre la (propylone-3)-3-cyclohexène-1 cherché, isomère cyclénique de celui obtenu par SCHARWIN (6), et dont les constantes sont :

$E_b = 195^\circ$; $d_{25} = 0,940$ $n_D = 1,4695$; semicarbazone $F = 164^\circ$.

Dibromo-1.2 cyclohexane et α -picoline sodée. — La technique suivie est celle de l'SCHITCUIBABINE (7) à propos du chlorocyclohexane. Dans ces conditions la réaction est négative.

Action du phthalimide potassique et du phthalimidomalonate d'éthyle sodé sur le dibromo-1.2 cyclohexane. — Nous avons opéré en présence d'un grand excès de dérivé halogéné et à 180° au bain d'huile, en suivant la technique de SØRENSEN (8), mais aucun produit de substitution n'a pu être isolé.

Il est à noter que SOBECKI (9) en faisant agir le phthalimide de potassium sur le dibromo-1.4 cyclohexane est arrivé aux mêmes constatations.

Dibromo-1.2 cyclohexane et cyclohexylpropyne sodée. — Le carbure acétylénique obtenu selon RESSEGUIER (10) est sodé par l'amidure de sodium, le dibromo-1.2 cyclohexane est ajouté par petites portions et le mélange chauffé à 160° au bain d'huile. Après reprise par l'eau, extraction à l'éther et évaporation des solvants on isole un résidu de haut point d'ébullition, mais dont la quantité réduite ne nous a pas permis l'identification complète. La couche aqueuse présente une forte teneur en bromure de sodium.

Le chloro-1 cyclohexène-2 nous a cependant rendu possible l'obtention de quelques dérivés acétyléniques :

(cyclohexène-2)-yl cyclohexylpropyne	$E_b = 150^\circ$	$d_{25}^{25} = 0,962$	$n_D^{25} = 1,5048$
(cyclohexène-2)-yl phénylacétylène.....	$= 160^\circ$	$= 0,997$	$= 1,5516$
(cyclohexène-2)-yl cyclohexylacétylène...	$= 130^\circ$	$= 0,976$	$= 1,4809$

En résumé, il ressort de ces réactions que le dibromo-1.2 cyclohexane ne possède pas toujours la même réactivité vis-à-vis de divers agents de déshalogénéation.

Action de l'aldéhyde formique sur les magnésiens de quelques dérivés chlorométhylés,
par M. MOUSSERON et Nguyen Phuoc Du.

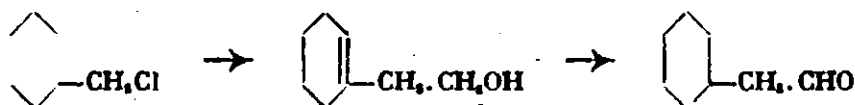
A la suite du travail de GRIGNARD (*C. R.*, 1902, **134**, 106) sur l'action du trioxyméthylène sur le chlorure de benzylmagnésium, suivie d'un chauffage prolongé, TIFFENEAU et DELANGE (*C. R.*, 1903, **137**, 573) reconnurent que l'alcool obtenu était l'alcool orthotoluylique et non pas l'alcool phényléthylique.

REICHSTEIN en répétant plusieurs fois cette réaction obtint les alcools diméthyl-2.3 et triméthyl-2.3.4 benzyliques (*Helv. Chim. Act.*, 1936, **19**, 412).

Diverses hypothèses ont été formulées par SCHMIDLIN (*Ber.*, 1912, **45**, 3193), par KIRBY et GILLMAN (*J. Amer. chem. Soc.*, 1932, 349), mais aucune ne permet de prévoir l'ensemble des résultats expérimentaux.

Dans divers essais nous avons utilisé le formol gazeux par barbotage dans la solution étherée du magnésien; la température de la réaction était soit limitée à celle de l'ébullition de l'éther, soit élevée progressivement par le remplacement de l'éther évaporé par du toluène. Dans ce cas nous avons toujours obtenu l'alcool phényléthylique qui, oxydé par le permanganate de potassium conduit à l'acide benzoïque. Nous avons pensé que cette différence d'action provenait de la lenteur de la réaction (deux jours dans le cas du trioxyméthylène), aussi nous nous sommes mis dans les mêmes conditions en ajoutant pendant deux jours une solution étherée de formol gazeux; mais la réaction fournit encore de l'alcool phényléthylique.

Il est intéressant de constater que le chlorométhyl-1 cyclohexène-1 conduit avec le trioxyméthylène au cyclohexényl-1 éthylol-1. Le chlorure obtenu par action du pentachlorure du phosphore sur le cyclohexényl-1 méthylol-1 donne un magnésien qui réagit sur le trioxyméthylène pour fournir un alcool $E_b_{11} = 98^\circ$. Après hydrogénation catalytique au platine en milieu acétique suivie d'une oxydation chromique on obtient un aldéhyde dont la semicarbazone fond à 152° comme celle de l'éthylal cyclohexane préparé par SKITA (*Ber.*, 1915, **48**, 1694).



Cette réaction rappelle celle du bromométhyl cyclohexylmagnésium qui donne le cyclohexyléthanol.

I. — Pour étudier l'influence des substitutions dans le noyau nous avons fait réagir de même le formol gazeux et le trioxyméthylène sur le *m*-méthylbromométhylbenzène magnésium. La réaction a été normale dans les deux cas. Ceci confirme les résultats de CARRÉ pour l'action du trioxyméthylène (*C. R.*, 1909, **148**, 1109; *ibid.*, 1910, **151**, 149).

II. — L'*o*-méthylbromométhylbenzène magnésium donne lieu à une transposition avec le trioxyméthylène, réaction en accord avec les résultats obtenus par SMITH (*J. Amer. chem. Soc.*, 1940, 2639). Cependant le formol gazeux fournit avec un bon rendement, par une réaction normale, le méthyl-1 éthylol-2 benzène, donnant par oxydation permanganique alcaline l'acide *o*-phthalique. Cette différence d'action des deux formes de l'aldéhyde formique s'est produite d'une façon analogue dans le cas du chlorure de benzyle.

III. — Le *p*-méthylbromométhylbenzène magnésium donne principalement avec le formol gazeux une réaction de transposition, l'alcool oxydé par le permanganate en milieu alcalin conduisant à l'acide benzènetricarbonique-1.2.4 $F = 217^\circ-218^\circ$, tandis que le trioxyméthylène fournit une réaction normale, le produit d'oxydation étant l'acide *p*-phthalique $F = 300^\circ$ (sublimation) accompagné d'une petite quantité de l'acide précédent $F = 217^\circ$; ces résultats ne sont pas superposables à ceux trouvés pour le dérivé de l'*o*-xylène.

IV. — Le chlorométhyl-1 naphthalène est obtenu pur suivant la technique de DARZENS (*C. B.*, 1936, **198**, 625). Son magnésien réagit sur le formol gazeux et sur le trioxyméthylène pour donner un alcool $E_b_{11} = 186^\circ F = 61^\circ$ (Rendement 50 0/0). Par oxydation permanganique il conduit principalement à l'acide naphthoïque-1, fondant à 160° . Il s'agit donc du naphthyl-éthylol-1, déjà préparé par GRIGNARD (*C. R.*, 1905, **141**, 45). Une très petite fraction de la cristallisation contient un acide fondant à 173° . Par recristallisation dans le tétrachlorure de carbone le point de fusion remonte à 176° . Il s'agit probablement de l'acide méthyl-1 naphthoïque-2 provenant du méthyl-1 naphthyl-méthylol-2 qui s'est formé en petite quantité dans la réaction avec transposition. GILLMAN (*J. Amer. chem. Soc.*, 1929, 3475) a obtenu avec le formol gazeux (rendement relativement faible) un alcool $E_b_{11} = 167^\circ-170^\circ, F = 121^\circ$ qu'il n'a pas pu oxyder et il a conclu à une réaction avec transposition.

V. — Le chlorométhyl-2 tétraline est préparé avec la méthode de chlorométhylation de BLANC (*Bull.*, 1923, **33**, 319). Son magnésien réagit sur le trioxyméthylène

et sur le formol pour conduire à un alcool qui, oxydé par le permanganate de potassium, donne l'acide tétrahydronaphtolique-2. $F = 153^\circ$, montrant que seule la réaction normale avait pris naissance.

En conclusion, le formol gazeux et le trioxyméthylène n'agissent pas toujours d'une manière identique et d'autre part le noyau du naphthalène empêche la réaction de transposition.

Quelques nouveaux amino-alcools cyclaniques,
par M. MOUSSERON.

I. — L'action de l'éthylène diamine sur le méthyl-4 époxy-1.2 cyclohexane conduit au méthyl-4 (amino-2 éthyl)-N-amino-2 cyclohexanol, $Eb_{11} = 170^\circ$ et à deux isomères bis-(hydroxy-1.1'-méthyl-4.4'-cyclohexyl)-éthylène diamine : $F = 190^\circ-191^\circ$ (peu soluble dans l'alcool) et $Eb_{11} = 260^\circ$ (chlorhydrate $F = 250^\circ$) donnant tous deux un complexe cuivrique.

En utilisant l'époxyde actif, on sépare l'amine primaire $Eb_{11} = 170^\circ$ ($\alpha_{D_{20}} = -0,70$, alcool), et deux amines secondaires $F = 188^\circ-189^\circ$ et $Eb_{11} = 260^\circ$ (chlorhydrate, $F = 255^\circ$).

II. — La triméthylènediamine fournit avec l'époxy cyclohexane l'(amino-propyl) N-amino-1 cyclohexanol-2. $Eb_{11} = 175^\circ$ et la bis-(hydroxy-2.2' cyclohexyl)-propylènediamine $Eb_{11} = 260^\circ$ donnant des complexes avec le cuivre.

III. — Le bromure de méthylène donne avec l'amino-2 cyclohexanol a bis-(hydroxy-2.2' cyclohexyl)-méthylènediamine $Eb_{11} = 240^\circ$.

IV. — Nous avons montré (*Comm. Soc. Chim.*, Montpellier, juin 1943), que l'action de l'éthylènediamine sur l'époxy cyclohexane conduisait à deux bis-(hydroxy-2.2' cyclohexyl)-éthylènediamines stéréoisomères : $F = 203^\circ-204^\circ$, $F = 87^\circ-88^\circ$. l'un d'entre eux devant correspondre à la forme *i*.

Le dibromoéthane réagit également à chaud sur l'amino-2 cyclohexanol *d. l.* en donnant ces deux composés :



En opérant avec l'amino-2 cyclohexanol *l.* (GODCHOT et MOUSSERON, *C. R.*, 1932, 194, 981) on sépare un composé $F = 89^\circ-90^\circ$, $[\alpha]_{D_{20}} = -30^\circ$, $[\alpha]_{D_{20}} = -33,5$ (alcool).

L'isomère $F = 203^\circ-204^\circ$ est donc l'isomère inactif.

V. — Par chauffage de l' α -aminopyridine en excès avec l'époxy cyclohexane à 130° , on sépare l' α -aminopyridyl-2 cyclohexanol $Eb_{11} = 220^\circ$. Cet amino-alcool a été éthyldé avec l'iodure d'éthyle : $Eb_{11} = 235^\circ$.

VI. — L'épichlorhydrine du glycérol (1 mol.) chauffé à 150° avec l'amino-2 cyclohexanol (2 mol.) fournit après reprise à la soude une substance n'ayant pu être cristallisée et paraissant être le bis-(hydroxy-2,2' cyclohexyl)-propanol-1.2.

Bouillie anticryptogamique cuivreuse et aluminique,
par MM. Émile CARRIÈRE et Albert RAYNAUD.
(Communiqué le 11 décembre 1943).

Nous avons fait connaître dans une précédente communication (*), la préparation particulièrement facile et économique de l'hydroxyde cuivreux. La bouillie à l'hydroxyde cuivreux, obtenue par simple agitation, à une teneur inférieure à 0,5 0/0 s'est montrée très efficace pour la défense de la vigne, des arbres fruitiers, des plantes potagères au cours d'essais pratiqués par divers expérimentateurs, auxquels nous avons procuré l'hydroxyde cuivreux, ou qui l'avaient préparé eux-mêmes, selon notre procédé. La végétation se trouve favorisée et les feuilles des arbres fruitiers sont même restées un peu plus longtemps attachées aux branches que les feuilles des mêmes arbres traitées à la bouillie bordelaise. La toxicité de l'hydroxyde cuivreux est au minimum le double de celle de la bouillie bordelaise de même teneur en cuivre. Cette supériorité tient à ce que l'hydroxyde cuivreux est très colloïdal et qu'il adhère parfaitement à la feuille. Dans le cas de la bouillie bordelaise une notable partie de l'hydroxyde cuivrique est adsorbé par la chaux non colloïdale et non adhérente. L'influence défavorable de la chaux dans une bouillie, ressort notamment d'essais pratiqués par M. HADORN et relatés par lui dans le *Bulletin de l'Office International du Vin*, de juillet-août 1943, pages 76 à 84.

L'hydroxyde cuivreux étant lourd, offre l'inconvénient de se déposer rapidement et les pulvérisations ne peuvent être pratiquées de façon homogène, qu'avec des pulvérisateurs à levier, l'hydroxyde étant maintenu en suspension par agitation

(*) Communication du 10 avril 1943.

constante due aux pulsations de l'appareil. Ce défaut de suspension est supprimé en associant l'hydroxyde cuivreux au gel d'alumine.

Le gel d'alumine qui maintient en suspension l'hydroxyde cuivreux, possède par surcroît le précieux avantage de présenter une toxicité qui est comparable à celle de l'hydroxyde cuivreux.

L'addition du gel d'alumine permet donc de réduire la teneur en cuivre à 100 g par hectolitre, sans nuire au pouvoir anticryptogamique de la bouillie.

La préparation de la bouillie cuivreuse et aluminique est la suivante :

650 g de pâte d'hydroxyde cuivreux à 80 0/0 d'eau, renfermant environ 100 g de cuivre sont délayés dans 10 litres d'eau. On dissout d'autre part 800 g de sulfate d'aluminium dans 60 l d'eau et 400 g de carbonate de sodium anhydre dans 30 l d'eau. On ajoute la suspension de l'hydroxyde cuivreux à la solution de sulfate d'aluminium puis on verse la solution de carbonate de sodium dans la solution de sulfate d'aluminium pour engendrer le gel d'alumine et par suite la bouille, à la fois cuivreuse et aluminique.

Rôle des phénomènes osmotiques dans les équilibres globulo-plasmaliques,
par MM. P. CRISTOL et C. BÉNÉZECH.

La construction des courbes cryoscopiques de quelques électrolytes (citrate trisodique, tartrate acide de potassium, tartrate de sodium, oxalate et bioxalate de sodium, fluorure et bifluorure de sodium, oxalate et fluorure de potassium, acétate, nitrate et bicarbonate de sodium) permet de déterminer graphiquement les concentrations correspondant à un même effet osmotique lui-même apprécié par l'abaissement cryoscopique en vertu de la relation $p = 12 \Delta$. Nous avons ainsi pu étudier les effets d'électrolytes équivalents du point de vue osmotique sur la répartition globulo-plasmatique des éléments minéraux du sang et en particulier du ClNa. Une telle étude nous a montré que ces électrolytes sont bien loin d'avoir des effets comparables sur le rapport chloré, c'est-à-dire à la fois sur les chlorémies globulaire et plasmatique et sur le volume globulaire. Les seules considérations osmotiques, quelle que soit d'ailleurs leur importance, ne permettent pas d'interpréter les faits puisque des électrolytes équivalents à ce point de vue peuvent provoquer non seulement une intensité différente du phénomène, mais encore un renversement du sens dans lequel il se produit.

L'étude du comportement du fluorure de sodium et du fluorure de potassium est à ce point de vue particulièrement suggestive. En effet, si c désigne la concentration du sel dans le sang, ΔV , l'abaissement constaté du volume globulaire l'expression $\Delta V/c$, sensiblement constante pour un même anticoagulant mesure le pouvoir diluant effectif de l'électrolyte considéré.

Or, l'expression $\Delta V/c$ vaut 1,7 pour FK et 5,3 pour FNa, le rapport des pouvoirs diluants des deux sels est donc $5,3/1,7 = 3,1$.

D'autre part, si on se rapporte aux courbes cryoscopiques, le rapport des pentes à l'origine FNa/FK a une valeur moyenne de 2,3. Enfin le rapport inverse des poids moléculaires des deux sels est $42/58 = 0,72$ ($42 = P.M. \text{ de FK}$; $58 = P.M. \text{ de FNa}$).

On remarque que : $2,3 + 0,72 = 3,02$.

C'est-à-dire que si, au rapport des effets osmotiques représentés par les pentes à l'origine des droites cryoscopiques, on ajoute le rapport inverse des poids moléculaires, on obtient un chiffre qui, aux erreurs d'expérience près, représente le rapport des perturbations effectives des anticoagulants, exprimé par le rapport de leurs pouvoirs diluants.

Ce résultat expérimental, particulièrement net avec les fluorures nous paraît digne d'intérêt car il objective l'hypothèse que les phénomènes d'équilibre de membrane sont sous la dépendance d'une double influence :

1° *Phénomène osmotique* mis en évidence par l'étude de l'abaissement cryoscopique, *insuffisant à lui seul à tout expliquer.*

2° *Phénomène biologique* de perméabilité sélective, infiniment plus complexe et objectivé par le pouvoir de diffusion des sels qui, tous autres facteurs étant égaux par ailleurs, est inversement proportionnel aux masses moléculaires conformément à la loi de GRAHAM.

Sur la perméabilité des globules rouges à quelques électrolytes,
par MM. P. CRISTOL et C. BÉNÉZECH.

Nous avons indiqué antérieurement (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1939, **21**, 1279-1307) un procédé permettant de mettre en évidence la perméabilité des globules rouges au ClNa en calculant l'augmentation du chlore globulaire après séjour prolongé des globules dans une solution hypertonique de chlorure de sodium. Une telle méthode

n'est applicable que si l'ion considéré se trouve dans les globules en quantité suffisante et s'il est possible de l'y doser par une méthode suffisamment précise. Au cours de travaux sur le mécanisme d'action des anticoagulants minéraux nous avons été amenés à considérer la diffusion à travers la paroi globulo-plasmatisque des électrolytes suivants : oxalates et fluorures de sodium et de potassium, bioxalate et bifluorure de sodium, citrate trisodique, tartrate de sodium, bitartrate de potassium, acétate, bicarbonate et nitrate de sodium. A l'exception du bicarbonate, il ne peut être question d'évaluer directement pour ces électrolytes l'augmentation de leur concentration dans les globules, leur perméabilité ne peut donc être mise en évidence par ce procédé.

Or, si l'on ajoute au sang total une quantité de ces électrolytes telle que leur concentration finale dans le sang varie entre 1 et 20 0/00, on constate qu'après un temps de contact suffisant (en général 17 à 24 heures) :

1° La concentration moléculaire totale du plasma évaluée par son abaissement cryoscopique, brutalement augmentée au début de l'expérience, tend progressivement à redevenir normale.

2° Le volume globulaire, primitivement abaissé, remonte sans reprendre sa valeur initiale.

3° Le chlore globulaire et le rapport chloré globulo-plasmatisque sont :

a) *Abaisés* avec les oxalates, les fluorures alcalins, le bicarbonate, le nitrate et l'acétate de sodium ;

b) *Élevés* avec le bioxalate et le bifluorure de sodium, le citrate trisodique, le tartrate de sodium et le bitartrate de potassium.

La forte hyperchlorémie plasmatisque constatée dans ce premier cas coïncidant avec le rétablissement de l'isotonie globulo-plasmatisque implique que d'autres éléments que le chlorure de sodium concourent au rétablissement de l'isotonie, c'est-à-dire qu'il faut admettre le passage dans les globules d'un ion qui se substitue à ClNa . Or, seul, l'électrolyte ajouté au sang se trouve en quantité suffisante pour correspondre à une action quelque peu efficace. D'autre part, cette pénétration dans les globules a pu être mise directement en évidence dans le cas des oxalates.

Il en résulte que, toutes autres conditions étant égales (nous envisageons cette question par ailleurs), l'abaissement du chlore globulaire traduit la diffusibilité de l'ion considéré en l'absence d'autres facteurs susceptibles d'intervenir.

*Influence de quelques facteurs physiques
sur la perméabilité de la membrane globulaire,
par MM. P. CRISTOL et C. BÉNÉZECH.*

Nous avons indiqué par ailleurs comment l'étude des variations du rapport chloré globulo-plasmatisque nous permet d'apprécier la perméabilité de la paroi globulaire à quelques électrolytes en l'absence d'autres facteurs susceptibles d'intervenir. Nous prenons ci-dessous en considération quelques conditions physiques qui exercent une influence particulièrement nette.

1° *Influence de la concentration de l'électrolyte ajouté.* — La concentration ne peut, on le conçoit, que faciliter et accélérer la pénétration d'un ion ; il n'y a pourtant pas là un effet absolu mais plutôt une plus grande netteté du phénomène, le pourcentage d'électrolyte ajouté passé dans les globules restant pratiquement le même quelle que soit la quantité ajoutée.

2° *Influence du temps de contact.* — Le temps de contact intervient dans le sens du rétablissement progressif de l'isotonie du moins après les premières heures, c'est-à-dire lorsqu'a pris fin le déséquilibre brutal créé par l'addition d'électrolyte au sang. Le phénomène progresse jusqu'à l'obtention d'un équilibre osmotiquement équivalent à l'équilibre initial mais ioniquement différent.

3° *Influence de l'état physique de l'électrolyte.* — Les électrolytes ajoutés au sang sous forme de solution iso ou hypertonique produisent sur les éléments du rapport chloré des perturbations plus importantes que s'ils sont introduits à l'état solide. Ce phénomène pourrait *a priori* sembler paradoxal puisque, du fait de leur introduction en solution, ces électrolytes augmentent moins la concentration moléculaire plasmatisque ; mais un électrolyte en solution est nécessairement plus diffusible puisque son pouvoir de pénétration est augmenté de l'énergie nécessaire à la dissolution.

4° *Influence de l'acidité du milieu et de l'anticoagulant.* — Après l'addition au sang total d'un sel neutre, l'alcalinité du sérum augmente légèrement dès le début de l'expérience plus ou moins régulièrement et sans relation nette avec la concentration de l'électrolyte. L'augmentation du pH correspond en général à une diminution du rapport G/P c'est-à-dire pratiquement à une diminution du chlore globulaire et à une augmentation du chlore plasmatisque. D'autre part, le pH du sérum est toujours déplacé vers l'acidité avec les sels acides ce qui est normal ; le rapport chloré est toujours très augmenté en particulier avec les bifluorures et les bioxalates alors qu'il est abaissé avec les sels neutres.

5° Il résulte des considérations précédentes que plusieurs facteurs sont susceptibles d'intervenir avec une inégale importance dans le mécanisme des échanges ioniques à travers la membrane globulaire mais que toutes autres considérations étant égales par ailleurs, ces échanges obéissent à la loi simple et générale de Graham qui relie la vitesse de diffusion d'un ion à sa masse moléculaire.

Les effets ci-dessus signalés peuvent naturellement interférer pour le résultat final, c'est ainsi que le tartrate neutre de sodium produit sensiblement les mêmes effets que les fluorures et oxalates acides de poids moléculaires sensiblement plus faible.

SÉANCE DU 18 DÉCEMBRE 1943.

Présidence de M. DOLIQUE.

Les communications suivantes sont présentées :

Préparations de molybdates de calcium par voie humide en milieu de pH variable,
par MM. CARRIÈRE, GUITER et BRUCHIER.

Le mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Préparation de molybdates de lithium par voie humide en milieu de pH variable,
par M. GUITER.

Le mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Sur la pyrolyse du séléniate d'ammonium,
par MM. Roger DOLIQUE et Raymond MARQUILLY.

Poursuivant une étude comparative des radicaux $(SO_3)^{--}$ et $(SeO_3)^{--}$, les auteurs examinent ici le comportement du séléniate d'ammonium à la chaleur.

A cet effet, une prise d'essai de séléniate est chauffée à 225° C dans une enceinte vide de tout gaz. L'ammoniac libéré, ainsi que l'eau formée, sont retenus, hors de la zone chaude, sur une longue nacelle de P_2O_5 ; les gaz non captés sont extraits à la trompe et recueillis sur la cuve à mercure (l'analyse révèle qu'ils sont uniquement constitués par de l'azote).

Le bilan de la pyrolyse, pour 100 mol./g de séléniate d'ammonium — soit 200 mol./g NH_3 — s'établit ainsi :

14 mol./g NH_3 se retrouvent sous forme de sélénite dans l'enceinte à 225° (le séléniate ayant complètement disparu).

29,2 mol./g NH_3 sont combinées à l'anhydride phosphorique.

156,4 mol./g NH_3 sont transformées en azote libre.

NH_3 transformé en N_2 .

Le rapport $\frac{NH_3 \text{ libre} + NH_3 \text{ transformé en } N_2}{NH_3 \text{ transformé en } N_2}$ s'élève donc à 0,84.

Si l'on rapproche ces résultats de ceux qu'il est possible de trouver dans les traités relativement au sulfate d'ammonium, on peut conclure que :

1° Le séléniate d'ammonium, à l'image des sélénites étudiés jusqu'alors, est plus sensible à l'action de la chaleur que les sulfates correspondants (PASCAL, *Traité de Chim. min.*, donne 357° pour température de décomposition du sulfate avec passage au pyrosulfate).

2° 84 0/0 de l'ammoniac libéré par le séléniate sont oxydés en azote, alors que dans le cas du sulfate, ce phénomène n'existe pas. On rencontre là un nouvel exemple d'oxydation intra-moléculaire par suite de l'instabilité de l'anhydride sélénique SeO_3 et de sa transformation immédiate en anhydride sélénieux SeO_2 et oxygène.

Ce comportement du séléniate d'ammonium rappelle la pyrolyse du chromate : $CrO_3(NH_4)_2 \rightarrow Cr_2O_3 + N_2 + OH_2$.

Des essais de pyrolyse à d'autres températures sont en cours.

Sur la réduction de quelques sélénites (Ni, Co, Mn, Cu) par l'hydrogène,
par MM. Roger DOLIQUE et Jean GENOIS.

Cette étude fait suite à la pyrolyse des sélénites des métaux de la série magnésienne. Elle précise certains travaux antérieurs de FONZES-DIACON en vue de l'obtention des sélénures métalliques :

1° Quant à la spécification exacte des températures;

2° Quant au bilan exact de l'opération. L'ensemble de ces recherches fera ultérieurement l'objet d'un mémoire au *Bulletin* de la Société et prochainement le

sujet d'une thèse de doctorat en pharmacie (Jean GENOIS, *Sur la pyrolyse et la réduction par l'hydrogène des séléniales des métaux dits magnésiens*, Montpellier, 1944).

Séléniale de nickel.

En atmosphère d'hydrogène, il n'existe plus à 400°, de même que le sélénite, comme dans le cas de la pyrolyse pure et simple.

Le sélénure apparaît vers 500°; il n'en reste presque plus à 600° (FONZES-DIACON ne l'avait pas vu).

L'oxyde ONi est en plus grande quantité à 500°; au delà, il est transformé en nickel.

A aucun moment de la réduction, il n'est possible de rencontrer un composé unique. L'oxysélénure ONi, SeNi signalé par FONZES-DIACON n'a pu être retrouvé.

Séléniale de cobalt.

A 400°, il ne reste plus que 8,6 0/0 de séléniate (en pyrolyse simple, on en retrouve 68 0/0).

A 500°, plus du tout de séléniate, un peu au-dessus de 500°, plus de sélénite.

Le sélénure n'apparaît qu'à 500° (on en trouve alors 6,5 0/0 du séléniate) et de 500° à 600°, ce rapport tombe à 6,2.

A 500°, on observe 90,4 0/0 de l'oxyde de cobalt correspondant à la dissociation théoriquement totale du séléniate, mais à 600°, cette valeur s'abaisse à 86 0/0 (à côté de 7,2 0/0 de métal).

La réduction hydrogénée de SeO_4Co s'avère donc un peu plus difficile que celle de SeO_4Ni .

Séléniale de manganèse.

A 300°, 20 0/0 du séléniate sont déjà réduits, et à 400°, 70 0/0.

Le sélénite ne se retrouve qu'en faible proportion : 5,2 0/0 à 300°; 2,2 0/0 à 400°; 0,9 0/0 à 500°.

Le sélénure n'a pas été vu.

Séléniale de cuivre.

Dans l'ensemble, les résultats de FONZES-DIACON sont confirmés : à 300° et à 400°, observation de sélénite, SeO , et OCu ; de 500° à 900°, SeO_2 et OCu , mais pas de sélénite.

Mais un fait intéressant doit être signalé : l'oxyde OCu provenant de ces opérations ne paraît pas réduit, même à 900°, alors qu'il n'y a pratiquement plus, dans la nacelle, ni séléniate, ni sélénite, ni SeO_2 , ni même de sélénium libre. Il semble donc ici que des traces de sélénium (ou de composés séléniés) fonctionnent comme un catalyseur négatif, c'est-à-dire comme un inhibiteur de désoxygénation; c'est évidemment un caractère à rapprocher de l'action pro-oxygène beaucoup mieux connue du sélénium dans un grand nombre de réactions d'oxygénation.

Sur le vieillissement du réactif au sulfate de diphénylamine et son comportement vis-à-vis de l'ion sélénique, par MM. Roger DOLIQUE et André ALTEIRAC.

A l'occasion d'une note publiée par l'un d'entre nous en collaboration avec M^{lle} Simone ROCA sur l'action comparée des acides nitrique et sélénique sur le réactif à la diphénylamine (Section de Montpellier, séance du 31 mars 1939), notre collègue, M. SANFOURCHE, nous avait posé la question suivante : « L'intensité de la coloration varie-t-elle, pour une même quantité d'azote, avec son degré d'oxydation (NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5) et dans quel sens ? »

La suite de nos recherches sur le réactif en question a mis en évidence un phénomène de vieillissement qui rend particulièrement délicate la réponse attendue. La sensibilité de ce réactif diminue en effet très nettement lorsque l'on passe de solutions très récentes (âgées de quelques heures) à des solutions assez récentes (quelques jours) ou anciennes (7 à 8 mois) et ce défaut, inconnu jusqu'à présent, semble devoir peser lourdement et *a priori* sur toutes les tentatives d'application du réactif considéré à la recherche des divers états possibles d'oxydation de l'azote dans un milieu donné.

Quoi qu'il en soit, l'allure des courbes représentant la variation de la coloration

bleue (c) en fonction du temps de contact (t) du réactif avec l'ion oxydant revêt bien, dans son ensemble, un faciès exponentiel, mais pour une même valeur de t , on note que c diminue :

1° Lorsque l'âge du réactif augmente;

2° Lorsque le rapport diphénylamine/acide sulfurique augmente, ce qui revient à dire que les réactifs les moins concentrés en diphénylamine sont les plus sensibles.

Un examen plus serré du phénomène nous a montré en outre que les courbes $\log c = f(t)$ croissant en réalité beaucoup plus vite en fonction de t que ne l'indique l'équation linéaire $\log c = kt + k'$. Cette observation renforce nos premières conclusions touchant la progression auto-catalytique de la réaction. Le rôle oxydant de l'anion sélénique au cours de ces expériences est d'ailleurs parfaitement corroboré par le dépôt très net d'une quantité variable de sélénium rouge au fond des cuves.

L'examen du phénomène se poursuit avec d'autres ions oxydants.

Volatilité de l'ammoniaque et pH.

MM. JAULMES et TEXIER ont étudié la distillation de l'ammoniaque en solutions diluées-additionnées de substances tampon maintenant le pH à des valeurs fixes comprises entre 4 et 10, entre lesquelles l'ammoniaque n'est que partiellement libre.

Comme la partie libre seule est volatile et participe seule à l'équilibre avec la phase vapeur suivant la constante de volatilité 13,6 (cf. *Bull.*, 1942, 9, 603), il est possible de mesurer l'état de l'ammoniaque dans le liquide d'après la valeur de la constante de volatilité observée K' .

La théorie ionique appliquée à ce problème conduit à la formule.

$$\log \frac{K'}{13,6 - K'} = \text{pH} - 7,36 \quad (\text{à } 100^\circ \text{ C})$$

Cette relation entre pH et K' est bien vérifiée par l'expérience, tant que la concentration saline des mélanges tampon est faible.

Dès que cette concentration augmente, la constante K' devient beaucoup plus faible que ne l'indiquerait la formule ci-dessus. De même, l'addition de sels neutres tels que ClNa à la solution diminue fortement K' , alors que d'une façon générale, ces sels augmentent la volatilité de l'ammoniac, par diminution de la solubilité de ce gaz dans l'eau. Cet effet peut s'expliquer d'une façon satisfaisante en admettant que par une réaction d'équilibre, une partie de l'ammoniaque est combinée en donnant un sel d'ammonium non ionisé.

Cette remarque a d'utiles applications en analyse.

Sur les di-(éthyl-thio)-1.1-cyclohexane,

par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. André CASADEVALL.

Par condensation de l'éthylmercaptan avec la cyclohexanone en présence de chlorure de zinc et d'acide chlorhydrique gazeux à 0°, et après traitement approprié M^{lle} G. CAUQUIL (1) avait préparé le di-(éthyl-thio)-1.1 cyclohexane.

En suivant la même technique les auteurs ont obtenu une plus grande quantité du composé précédent, et :

le di-(éthyl-thio)-1.1 méthyl-4-cyclohexane,

le di-(éthyl-thio)-1.1 méthyl-3-cyclohexane,

le di-(éthyl-thio)-1.1 méthyl-2-cyclohexane.

Pour ce dernier cependant le rendement est assez mauvais bien que la méthode ait été légèrement modifiée et le refroidissement beaucoup plus énergique.

Ce sont tous des liquides très légèrement colorés en jaune, très visqueux, à odeur forte dont la transformation en dérivés sulfonés est en cours. Leurs constantes physiques sont les suivantes :

Di-(éthyl-thio)-1.1 cyclohexane

E_b = 151°; D_4^{20} = 1,005; n_D^{20} = 1,50913; R. M. calculée pour $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{S}_2$ = 61,50; trouvée = 60,62; η_{20} = 0,138 poises; γ_{20} = 38,7 dyne-cm.

Di-(éthyl-thio)-1.1 méthyl-cyclohexane :

E_b = 163°; D_4^{20} = 0,9675; n_D^{20} = 1,49665; R. M. calculée pour $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{S}_2$ = 66,18; trouvée = 65,89; η_{20} = 32,7 dynes-cm; γ_{20} = 0,204 poises.

Di-(éthyl-thio)-1.1 méthyl-3 cyclohexane :

$Eb_{10} = 165^{\circ}$; $D_4^{20} = 0,964$; $n_D^{20} = 1,49674$; R. M. calculée pour $C_{11}H_{22}S_2 = 66,18$; trouvée = 66,14; $\eta_{20} = 0,180$ poises; $\gamma_{14} = 37,15$ dynes-cm.

Sur deux trans decalyl-2 méthylcarbinols stéréoisomères dérivés de l'acétyl-2 décaline-trans semicarbazone F=242°, par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M^{me} CASADEVALL.

La chloro-2 décaline *trans*, ester chlorhydrique du décalol-2 *trans*, $F = 75^{\circ}$, donne un dérivé organo-magnésien qui après réaction avec l'aldéhyde éthylique conduit à un mélange d'alcools, dont les esters sont assez difficilement séparables par cristallisation fractionnée (1).

L'oxydation chromique permet d'isoler une acétyl-2 décaline-*trans*, liquide à odeur agréable, semicarbazone $F = 242^{\circ}$.

$Eb_{10} = 141^{\circ}$; $D_4^{20} = 0,9618$; $n_D^{20} = 1,48461$; R. M. trouvée: 53,58; calculée: 52,22.

L'hydrogénation catalytique de cette cétone en présence de platine d'Adams en milieu acide acétique fournit un alcool qui a été purifié par passage à l'état de paranitrobenzoate $F = 185^{\circ}$. C'est le composé erythro.

L'hydrogénation par l'alcool absolu et le sodium donne l'autre isomère le thréo lequel est aussi purifié par passage à l'état de paranitrobenzoate $F = 171^{\circ}$.

Les constantes physico-chimiques de ces deux stéréoisomères sont les suivantes :

Transdecyl-2 méthylcarbinol erythro (cis) :

$Eb_{24} = 155^{\circ}-156^{\circ}$; $D_4^{20} = 0,9604$; $n_D^{20} = 1,4897$; R. M. trouvée: 54,76; calculée: 54,74; $\gamma_{21} = 36,5$ dynes-cm. Parachor trouvé et calculé: 466; $\eta_{20} = 309,8$ centipoises.

Paranitrobenzoate $F = 185^{\circ}$; Phényluréthane $F = 160^{\circ}$.

Transdecyl-2 méthylcarbinol threo (trans) :

$Eb_{24} = 158^{\circ}-160^{\circ}$; $D_4^{20} = 0,9820$; $n_D^{20} = 1,4904$; R. M. trouvée: 53,62; $\gamma_{21} = 37$ dynes-cm;

Parachor trouvé: 457,5; $\eta_{21} = 425,6$ centipoises.

Paranitrobenzoate $F = 172^{\circ}$; Phényluréthane $F = 105^{\circ}$.

Transposition moléculaire dans la série du décahydronaphtalène cis, par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. Georges TSATSAS.

Poursuivant les recherches précédemment communiquées (2) les auteurs ont obtenu le chloro-3 décalone-2 dérivée du décahydronaphtalène *cis*. La préparation de ce composé par chloruration directe en présence de carbonate de calcium et d'une trace d'iode (méthode FAVORSKI) a donné avec un rendement de 60 0/0 un produit $Eb = 151^{\circ}-152^{\circ}$ dont le dosage de chlore confirme la formule adoptée.

La condensation de la chloro-3 décalone-2 *cis* avec l'iodure de méthylmagnésium peut donner deux méthylcétones dérivées du décahydronaphtalène *cis* et deux produits de transposition avec regression de cycle; deux acétyl-2 hexahydrohydrindène alors que dans le cas du composé *trans* un seul stéréoisomère est prévu par la théorie.

Le produit brut de la réaction après distillation est entièrement transformé en semicarbazone, d'où on sépare par cristallisation fractionnée, dans l'alcool absolu bouillant, l'alcool à 95° et l'acétone, quatre semicarbazones :

- 1° Une semicarbazone $F = 237^{\circ}-238^{\circ}$ (proportion 1).
- 2° Une semicarbazone $F = 210^{\circ}$ (proportion 2).
- 3° Une semicarbazone $F = 195^{\circ}$ (proportion 7).
- 4° Une semicarbazone $F = 166^{\circ}$ (proportion 14).

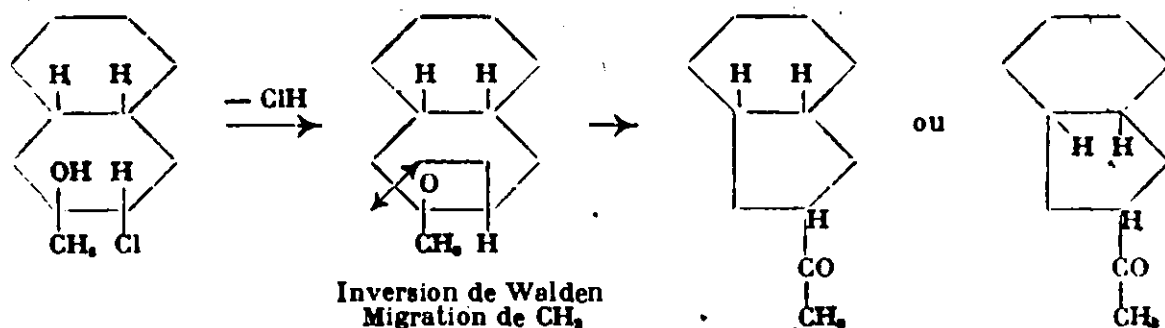
Un essai de méthylation par la méthode de HALLER de la décalone-2 *cis* a donné deux cétones, dont les semicarbazones fondent respectivement à 210° et 166° . Ce sont donc les méthyl-3 décalone-2 stéréoisomères dérivées du décahydronaphtalène *cis*. Les cétones donnant les semicarbazones $F = 238^{\circ}$ et 195° correspondent aux dérivés de l'hexahydrohydrindène.

Les travaux de TIEFFENAU et M^{lle} TCHOUBAR d'une part, ont démontré qu'au cours de ces réactions il y a toujours formation initiale de chlorhydrine, puis arrachement de ClH. Les travaux de BARLETT d'autre part, ont prouvé

(1) M^{lle} G. CAUQUIL, C. R., t. 209, p. 441.

(2) M^{lle} G. CAUQUIL et M. G. TSATSAS, Bull. Soc. Chim., 1943 (5), 10, 47.

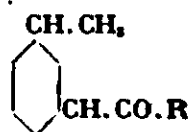
que dans ces cas toute élimination est précédée d'une inversion de WALDEN. Il est par conséquent permis de penser qu'il y a deux fois plus de chlorhydrine *cis-cis* formée au cours de la réaction, que de la chlorhydrine *cis-trans*, cette dernière étant seule susceptible de se transposer suivant le mécanisme indiqué pour le cycle du cyclohexane..



Enfin la prépondérance d'un isomère dans des proportions identiques 7/1 pour chacun des deux cas montre que la position du reste de la molécule du décahydronaphtalène *cis* suffit pour entraîner la dissymétrie de la réaction magnésienne; mais cette influence reste la même pour le stéréoisomère *cis-cis* comme pour le stéréoisomère *cis-trans*. Dans le cas précédemment étudié sur la décaline *trans* il y avait en quantités égales des cétones *trans-cis* et *trans-trans* et du produit transposé. La position *trans* sur le noyau de la décaline n'entraîne donc aucune dissymétrie de la réaction magnésienne sur les fonctions portées par les carbones 2 et 3.

Sur quelques cétones méthylcyclohexaniques actives,
par M. MOUSSERON, R. GRANGER et J. CLARET.

Cette étude intéresse les composés répondant à la formule générale :



R = CH₃, C₂H₅, C₂H₇, C₂H₁₁

Les méthyl-3 éthylone-1 cyclohexanes actifs sont obtenus par oxydation chromique des méthyl-3 (éthylol-1,)-1 cyclohexanes résultant de l'action de l'éthanal sur les magnésiens du méthyl-3 chloro-1 cyclohexanes.

Le méthyl-3 chloro-1 cyclohexane, provenant de l'action de ClH sur le méthyl-3 cyclohexanol, est constitué par un mélange à parties égales des isomères A : $[\alpha]_{D,20} = -0^{\circ},77$ et B : $[\alpha]_{D,20} = -0^{\circ},45$, tandis que le composé chloré formé dans l'action de PCl₅ sur le même alcool contient surtout l'isomère B (MOUSSERON et GRANGER, C. R., Ac. Sc., 1938, 206, 1486).

Le méthyl-3 chloro-1 cyclohexane, préparé à l'aide de PCl₅, conduit à une cétone dont le fractionnement des semicarbazones dans l'alcool à 95° donne presque exclusivement l'isomère B : F = 195°-196°; $[\alpha]_{D,20} = -6^{\circ},9$ (éthanol : c = 0,4 0/0), tandis que le dérivé halogéné résultant de l'action de ClH sur l'alcool permet d'isoler, à la fois, la semicarbazone précédente F = 195°-196° et son isomère plus soluble F = 160°; $[\alpha]_{D,20} = -20^{\circ},5$ (éthanol : c = 0,4 0/0).

De ces semicarbazones, les méthyl-3 éthylone-1 cyclohexanes ont été régénérés.

	d_{20}	n_D^{25}	$[\alpha]_{D,20}$	$[\alpha]_{D,20}$	$[\alpha]_{D,20}/[\alpha]_{D,20}$
Méthyl-3 éthylone-1 cyclohexane					
A	0,906	1,4455	+ 8°,01	+ 6°,74	1,188
Méthyl-3 éthylone-1 cyclohexane					
B	0,902	1,4469	+ 7°,41	+ 6°,27	1,181

De même, en remplaçant l'éthanal par le propanal, on obtient les méthyl-3 (propylone-1,)-1 cyclohexanes, séparés par cristallisation fractionnée de leurs semicarbazones dans l'alcool à 95°. La moins soluble a été obtenue à l'état pur, à partir des composés chlorés formés par action de PCl₅ (20 0/0) ou de ClH (50 0/0) et semble présenter la structure A : F = 136°; $[\alpha]_{D,20} = -18^{\circ},5$ (éthanol : c = 0,4 0/0). L'autre B, plus soluble, est moins active : F. 114°; $[\alpha]_{D,20} = -12^{\circ},0$ (éthanol : c = 0,4 0/0). Les méthyl-3 (propylone-1,)-1 cyclohexanes présentent les constantes suivantes :

	d_{20}	n_D^{25}	$[\alpha]_{D,20}$	$[\alpha]_{D,20}$	$[\alpha]_{D,20}/[\alpha]_{D,20}$
Méthyl-3 (propylone-1,)-1 cyclohexane A	0,895	1,4459	+ 9°,39	+ 7°,89	1,190
Méthyl-3 (propylone-1,)-1 cyclohexane B					

L'action du butanal sur le dérivé magnésien du méthyl-3 chloro-1 cyclohexane (préparé par action de PCl_5) conduit au méthyl-3 (butylol-1₁)-1 cyclohexane :

$$\text{Eb}_{\text{m}} = 145^\circ; d_{44} = 0,905; n_D^{25} = 1,4678; [\alpha]_{\text{m}} = -5^\circ,55; [\alpha]_{\text{m}} = +4^\circ,79$$

puis, après oxydation, au méthyl-3 (butylone-1₁)-1 cyclohexane :

$$d_{44} = 0,878; n_D^{25} = 1,4538; [\alpha]_{\text{m}} = +2^\circ,19; [\alpha]_{\text{m}} = +1^\circ,86$$

Enfin, le méthyl-3 (pentylone-1₁)-1 cyclohexane a été obtenu à partir de l'alcool correspondant, lui-même préparé par action du chlorure de pentylmagnésium sur le méthyl-3 méthylal-1 cyclohexane actif. Les constantes de cette cétone sont les suivantes :

$$\text{Eb}_{\text{m}} = 124^\circ; d_{44} = 0,890; n_D^{25} = 1,4496; [\alpha]_{\text{m}} = -0^\circ,54; [\alpha]_{\text{m}} = -0^\circ,47.$$

*Sur la formation des méthyl-3 éthylone-1 cyclohexanes actifs
par transposition moléculaire,*

par M. MOUSSERON, R. GRANGER et J. CLARET.

Poursuivant nos recherches sur l'isomérisation des composés oxydiques (C. R., 1939, 208, 1500; 1942, 215, 161; Bull. Soc. Chim. (5), 1943, 10, 4) nous avons examiné les transpositions thermiques des méthyl-3 (époxy-1.1, éthyl)-1 cyclohexanes et des méthyl-3 (époxy-1.1, méthyl-1 éthyloïque)-1 cyclohexanes conduisant aux méthyl-3 éthylone-1 cyclohexanes. Cette étude a été réalisée grâce à l'isolement préalable des cétones isomères, sous une forme pure, par un procédé précisant, en outre, leur structure spatiale.

I. — *Isomérisation des méthyl-3 (époxy-1.1, éthyl)-1 cyclohexanes actifs.*

L'action du bromo-2 propanoate d'éthyle sur la méthyl-3 cyclohexanone active en milieu benzénique et en présence de zinc a pour résultat la formation du méthyl-3 hydroxy-1 (méthyl-1, éthylate d'éthyle)-1 cyclohexane. L'acide, simultanément deshydraté et décarboxylé sous l'influence de la chaleur conduit au méthyl-3 éthylidène-1 cyclohexane :

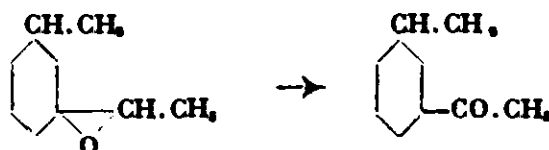
$$\text{Eb}_{\text{m}} = 152^\circ; d_{44} = 0,820; n_D^{25} = 1,4572; [\alpha]_{\text{m}} = -58^\circ,52; [\alpha]_{\text{m}} = -51^\circ,17$$

déjà obtenu par HAWORTH, PERKIN et WALLACH (Ann., 1911, 379, 144). Le pouvoir rotatoire de ce carbure varie en fonction du temps ($[\alpha]_{\text{m}} = -50^\circ,25$ après 2 ans) prouvant une isomérisation lente par déplacement de la liaison éthylique devenant intracyclique.

De l'oxydation perbenzolique de ce carbure résulte le méthyl-3 (époxy-1.1 éthyl)-1 cyclohexane :

$$\text{Eb}_{\text{m}} = 175^\circ; \text{Eb}_{\text{m}} = 96^\circ; d_{44} = 0,903; n_D^{25} = 1,4505; [\alpha]_{\text{m}} = -23^\circ,65; [\alpha]_{\text{m}} = -20^\circ,82$$

Le chauffage de l'oxyde en présence de chlorure de zinc permet d'isoler les méthyl-3 éthylone-1 cyclohexanes avec prédominance de l'isomère B (85 0/0).

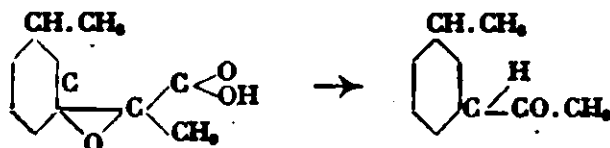


II. — *Isomérisation des méthyl-3 (époxy-1.1, méthyl-1, éthyloïque)-1 cyclohexanes actifs.*

La décomposition thermique de ces acides, issus de la saponification de leurs esters éthyliques, selon la méthode de DARZENS et LEFÉBURE (C. R., 1906 142, 915) (action du bromo-2 propanoate d'éthyle sur la méthyl-3 cyclohexanone-1 sodée) s'accompagne d'une réaction de transposition et conduit avec un rendement de 70 0/0 à un mélange de cétones d'où l'on peut isoler, par distillation, une fraction :

$$\text{Eb}_{\text{m}} = 192^\circ; d_{44} = 0,898; n_D^{25} = 1,4472; [\alpha]_{\text{m}} = +5^\circ,43; [\alpha]_{\text{m}} = +4^\circ,52$$

possédant des constantes assez voisines de celles du méthyl-3 éthylone-1 cyclohexane B.



Le fractionnement des semicarbazones prouve d'ailleurs que, lors de la transposition, se forment 80 0/0 de l'isomère B et 20 0/0 du composé A.

La dissociation des méthyl-3 (époxy-1.1, éthyl-1 éthyloïque)-1 cyclohexanes actifs, réalisée dans les mêmes conditions, donne naissance avec un rendement de 50 0/0, aux méthyl-3 (propylone-1.1)-1 cyclohexanes dont l'isomère-B a été mis en évidence par isolement de sa semicarbazone : $F = 136^\circ$.

Ces réactions de transposition, rigoureusement superposables, montrent la prédominance vraisemblable de l'isomère B dans les formes époxydiques comme dans les méthyl-3 (époxy-1.1, méthyl)-1 cyclohexanes (M. MOUSSERON, R. GRANGER et J. JANSSENS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 1286) tandis que les méthyl-3 époxy-1.1, éthyloïque)-1 cyclohexanes A et B existeraient en proportions sensiblement égales (M. MOUSSERON et R. GRANOER, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, 10, 430).

(1) M. MOUSSERON, R. GRANGER et F. WINTERNITZ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, 10, 430. — (2) M. MOUSSERON et F. WINTERNITZ, *Comm. Soc. Chim.* (Montpellier), 1943. — (3) M. MOUSSERON et R. GRANOER, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 58. — (4) M. MOUSSERON et NGUYEN PHUOC DU, *Comm. Soc. Chim.* (Montpellier), 1943 p. 391. — (5) J. DÉCOMBE et J. RABINOWITCH, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 1519. — (6) SCHARWIN, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 20, p. 253. — (7) TSCHITCHIBABINE, *Bull. Soc. chim.* (5), 1936, p. 1611 et 1938, p. 434. — (8) SØRENSEN, *Compte rendu tr. lab. Carlsberg*, 1902, 6, 13. — (9) SOBECKI, *Ber.*, 1910, 43, 1038. — (10) RESSEGUIER, *Bull. Soc. chim.* (4), 1910, 7, 433.

Société chimique de France. Section de Lille.

SEANCE DU 17 DÉCEMBRE 1943.

Nouveau procédé de dosage du bismuth;
par MM. A. LESPAONOL, R. MERVILLE et Mlle CROUWY.

Les auteurs présentent une adaptation volumétrique de la méthode de VANINO et TREUBERT. Après réduction à l'état métallique des dérivés bismuthiques par le formol en milieu alcalin et isolement du métal par centrifugation, ce dernier est traité par l'iode en milieu chlorhydrique concentré. On dose l'excès d'iode au moyen de l'hyposulfite de sodium. Ce procédé a été appliqué au dosage du bismuth dans les médicaments. Il est susceptible d'applications microanalytiques (Dosage dans le sang).

Réduction condensatrice : Structure des produits de réduction de l'acroléine;
par C. GLACET.

La réduction de l'acroléine par le magnésium et l'acide acétique (1) donne comme produit principal (si l'on excepte des produits gommeux indistillables) les deux α -vinyl α' -oxytétrahydrofuranes stéréoisomères. Par hydrogénation à froid, en présence de nickel Raney, on obtient les deux α -éthyl α' -oxytétrahydrofuranes correspondants, dont l'un est connu (2) (E_b : $76^\circ, 5-77^\circ$, $n_D^{15.5}$ 1,4390, $d_4^{15.5}$ 0,9976, R. M. Calc. 30,86. R. M. Tr. 30,7. Helfrich indique : E_b : $77^\circ 08' 0''$, n_D^{18} 1,4398, d_4^{18} 1,004).

Une hydrogénation plus poussée, par le nickel de Raney à 60° , transforme les deux isomères en hexandiol-1.4 qui a été identifié : par son point d'ébullition (3), sa déshydratation en α -éthyltétrahydrofurane (3), son diéther acétique [point d'ébullition (3 et 4), indice et densité (4)], son dibromure (5) et l'obtention à partir du dibromure et de paratoluène sulfamide de la N-paratoluènesulfonyl α -éthyl pyrrolidine F. $76^\circ, 8$ (5). Par contre, nous observons la fusion de sa diphenyl uréthane à 71° alors que Wolgemuth indique 82° .

(1) C. GLACET et J. WIEMANN, *C. R.*, 1939, 208, 1233. — (2) HELFRICH, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. 58, p. 1811. — (3) WOLGEMUTH, *C. R.*, t. 159, p. 92 et *Ann. Chim.*, 1914, 2, 428. — (4) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1286. — (5) A. MULLER et WACHS, *Monatsh.*

Pour être certain qu'il ne s'agissait pas de l'hexane diol-1.3, seul hexandiol primaire secondaire non encore connu et dont le point d'ébullition est voisin de celui de l'isomère-1.4, nous en avons fait la synthèse; les détails de cette synthèse seront publiés ultérieurement.

L'hexane diol-1.3 (E_b : 123°-123°,4, n_D^{20} 1,4461, d_4^{20} 0,9668, R. M. Tr. 32,85, R. M. Calc. 32,90) donne une diphenyluréthane F. 99°,3; ce n'est donc pas ce glycol qui a été obtenu dans la réduction des produits furaniques ci-dessus mentionnés, mais bien l'hexandiol-1.4. Ce résultat justifie la structure proposée.

Étude comparative de l'activité de quelques catalyseurs au nickel.

M. André DUHAMEL communique ce qui suit :

En attaquant un alliage NiZn par une solution ammoniacale de chlorure d'ammonium, on peut obtenir un excellent catalyseur d'hydrogénation.

Quelques essais préliminaires nous ayant montré [*Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 9, 704] que ce catalyseur pouvait fixer l'hydrogène plus vite encore qu'un Ni Raney doué des propriétés normales, nous avons recherché la cause de ce surcroît d'activité.

A cet effet nous avons préparé 2 catalyseurs A et B, le premier à partir d'un alliage NiZn à 10,6 0/0 de Ni, le second d'un alliage NiAl à 38,5 0/0 de Ni (Raney de teneur légèrement inférieure à celle des alliages courants), tous deux passant au tamis 100. Nous les avons utilisés dans les mêmes conditions pour hydrogéner à fond 2 alcools acétyléniques, le triméthyl-2.2.3 pentyne-4 ol-3 et l'éthynyl-1 cyclohexanol-1 en présence de 1 g de Ni actif. Nous avons constaté que l'hydrogénation est beaucoup plus rapide avec A qu'avec B; nous avons pensé que cela résulte peut-être simplement d'un plus grand développement de la surface active du nickel en A qu'en B, chose assez vraisemblable, sans être cependant certaine puisque la porosité de A est beaucoup plus grande que celle de B.

En effet, si l'on tient compte de la différence de titre des deux alliages et de la différence de densité de l'élément allié au Ni (Zn ou Al) on calcule facilement que le volume apparent du catalyseur est, pour un même poids de nickel, près de 2 fois plus grand pour A que pour B.

Quelques auteurs ont étudié l'influence de la composition des alliages Raney sur l'activité du catalyseur correspondant (REASBERG, LIEBER et SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 384-387). Ils n'ont pas trouvé de différence entre des Ni Raney préparés avec des alliages à 30 0/0 et à 5 0/0 Ni. Nous avons refait quelques essais en ce sens dans le cas de la benzylidène acétone que nous avons déjà étudié (*loc. cit.*). Nous avons comparé aux deux catalyseurs A et B un catalyseur Raney provenant d'un alliage à 10,3 0/0 Ni. Ce dernier s'est montré très voisin de notre catalyseur A tout au moins en ce qui concerne l'hydrogénation de la liaison éthyénique. Par contre, il s'est montré nettement plus actif que notre catalyseur B. Dans ce cas particulier, nous sommes donc en contradiction avec les auteurs précédents.

Remarquons d'ailleurs qu'une comparaison rigoureuse n'est guère possible, les grains de Ni actif provenant d'alliages pauvres en Ni n'ayant aucune cohésion et se fragmentant au cours même de la préparation du catalyseur bien plus facilement que si l'on part d'alliages plus riches.

Ajoutons enfin que la comparaison de l'ensemble des courbes dans le cas de la benzylidène acétone, révèle d'autres anomalies dont nous recherchons l'explication.

Remarque sur les spectres Roman des composés tri-halogénés du méthane et considération sur la structure du bromoforme;

par M^{lle} M. L. DELWAULLE.

La comparaison des spectres des composés trihalogénés du méthane met en évidence l'existence dans ces molécules du groupement $C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ X \end{smallmatrix}$ X étant l'halogène le plus léger.

L'existence d'un tel groupement qui n'étonne pas dans une molécule $\begin{smallmatrix} Y \\ \diagup \\ Y \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ X \end{smallmatrix}$ surprend dans le bromoforme parce qu'il fait jouer un rôle spécial à l'un des trois halogènes.

Des anomalies dans le spectre du bromoforme semblent cependant militer aussi en faveur de l'existence d'un tel groupement :

1° Dans le bromoforme la raie 655 cm^{-1} a comme degré de dépolarisation $\sigma = 0,53$ et devrait cependant être complètement dépolarisée pour une molécule AX_2Y de symétrie C_{3v} , au contraire cette raie doit être polarisée si on la considère comme

appartenant à $C \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$. La même anomalie s'observe dans CHCl_3 et n'a pas lieu pour CBr_3F ni CCl_3F ;

2°. On peut parmi les 6 raies d'une molécule AX_3Y de symétrie C_{3v} en considérer 4 qui correspondraient au groupement AX_3 . Si on considère CBr_3F on trouve 4 raies qui correspondent parfaitement aux 4 raies de PCl_3 . Dans le cas du bromoforme, outre le fait que sur les 4 raies, les deux qui devraient être dépolarisées ne le sont pas rigoureusement, on observe une inversion dans l'ordre des 4 fréquences.

Enfin si X est beaucoup plus lourd que Y on peut à partir des 4 fréquences de AX_3 calculer l'angle que fait AX avec la perpendiculaire au plan des trois X.

Dans le tétraèdre régulier on a $\alpha = 71^\circ$.

On trouve pour CBr_3F $\alpha = 69^\circ,5$, ce qui est une assez bonne approximation. Tandis qu'on trouve pour CBr_3H $\alpha = 59^\circ$, ce qui est certainement à rejeter.

Sur l'oxydation permanganique de l'acide phthalique;

MM. A. LEMAN et M. DELANNOY communiquent:

L'acide phthalique étant un stade intermédiaire important de l'oxydation du β -naphthol, nous avons été amenés à étudier systématiquement son oxydation.

En ajoutant MnO_4K peu à peu nous avons constaté que l'acide phthalique s'oxyde en milieu faiblement acide (0 à 2 mol. de SO_3H , par mol. d'acide phthalique) mais ne s'oxyde pratiquement pas pour des acidités plus fortes. — Si, au contraire, on met d'emblée une quantité de MnO_4K assez importante, — correspondant à une concentration totale de la liqueur d'essai égale à 0,25 N/, — l'oxydation se fait et en proportions notables, pour des acidités très fortes (par ex. 25 mol. de SO_3H) mais avec une vitesse plus grande pour une acidité de 1,5 mol. environ: en milieu légèrement alcalin il y a encore une faible oxydation.

Parmi les nombreux facteurs que nous avons étudié nous avons constaté que:

— l'augmentation de la concentration de MnO_4K provoque une oxydation de plus en plus poussée, et les variations sont très sensibles en milieu d'acidité forte;

— la dilution de l'acide sulfurique augmente nettement la vitesse et le taux d'oxydation;

— l'influence du pH est manifeste. En se plaçant, par exemple, dans les conditions qui mènent, après des temps variables, à un taux d'oxydation élevé, 70 à 80 0/0, nous avons constaté que pour une acidité faible correspondant à un pH initial de 1,6 (2 mol. de SO_3H , par mol. d'acide phthalique) l'oxydation commence déjà vers 45° , est rapide à 60° et très rapide à l'ébullition; tandis que pour une acidité forte correspondant à un pH initial de 0,8 (20 mol. de SO_3H) l'oxydation est pratiquement nulle à 60° , assez rapide à 80° et, à l'ébullition, le palier n'est atteint qu'après 10 minutes.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 62. — L'huile de Néou; par M^{lle} N. IVANOFF (15.7.43).

1° L'huile de Néou contient bien des glycérides, de l'acide élaéostéarique et non pas de son stéréoisomère comme l'ont pensé A. Steger et J. V. Loon;

2° Les acides gras constituants de l'huile de Néou sont: l'acide linoléique, 34,5 0/0; l'acide oléique, 20,1 0/0; l'acide élaéostéarique, 28,2 0/0; des acides saturés, 11,4 0/0;

3° La méthode analytique de Kaufmann et Baltes, basée sur la détermination des indices d'iode, de sulfocyanogène et de diène, ne donne, dans le cas de l'huile de Néou que des résultats très approximatifs.

L'huile de Néou (*Parinarium macrophilum*) a été étudiée pour la première fois par Heckel (1). Cet auteur ne donne qu'un aperçu succinct des caractères de la graine, des tourteaux et de l'huile. La première analyse complète fut faite par A. Steger et J. v. Loon (2). A côté des acides palmitique, stéarique, oléique, linoléique, ils indiquèrent un autre acide hautement insaturé, qu'ils identifiaient à l'acide élaéostéarique ou à l'acide couepique — on les croyait alors isomères — les analogies de l'huile de Néou avec l'huile d'Otlicica les faisant pencher en faveur de cette seconde hypothèse.

Ulérieurement W. B. Brown et E. H. Farmer (3) constatèrent que l'acide couepique, d'une part, n'était pas un isomère de l'acide élaéostéarique, mais un acide céto-élaéostéarique. D'autre part, reprenant les travaux de A. Steger et J. v. Loon ils établirent que l'acide hautement insaturé en question était bien l'acide élaéostéarique ($F = 45^{\circ},5-46^{\circ},5$).

Nous avons entrepris ce travail, nous proposant un double but: 1° Vérifier la composition de l'huile de Néou et en particulier la formule de l'acide hautement insaturé qu'elle contient; 2° tenter d'appliquer à l'étude de cette huile la méthode proposée par Kaufmann et Baltes (4) en 1936 pour l'analyse des huiles de bois de Chine par la seule détermination des trois indices d'iode, de sulfocyanogène et de diène.

Nous ne reviendrons pas sur l'étude botanique du fruit qui a été faite par Heckel et reprise dans les travaux ultérieurs.

Nous avons opéré l'extraction de l'huile par l'éther de pétrole ($E_b = 60^{\circ}-80^{\circ}$) à chaud et obtenu 5,5 0/0 d'huile. L'analyse des tourteaux nous a fourni 35-36 0/0 d'endocarpe et 58-59 0/0 de sarcocarpe, dont la composition est la suivante:

	Endocarpe-amandes dégraissées	Sarcocarpe
Humidité.....	3,1 0/0	4,5 0/0
Cendres.....	1,5 0/0	3,16 0/0
Mat. azotées.....	8,2 0/0	5,6 0/0
Mat. cellul.....	47-48 0/0	17 0/0
P ₂ O ₅	0,17 0/0	0,16 0/0
K ₂ O.....	0,53 0/0	0,66 0/0

Étude de l'huile.

Caractères. — L'huile fraîchement extraite est jaune clair et légèrement trouble.

Indice de réfraction	$n_D^{20} = 1,4001$
Pouvoir dispersif à 20°	$\sigma = 0,029$
Densité à 20° 0,910 (huile fraîchement extraite)	
— 0,932 (huile extraite depuis deux ou trois mois)	
Indice d'iode	$I_J = 140-144$ (Hanus)
—	$= 130-140$ (Wijs)
— de sulfocyanogène	$I_{JRh} = 78-79$
— de diène	$I_{JD} = 25,5$
— de saponification	$I_S = 184$
— de Hehner	$I_H = 94$
Acidité: 6 0/0 (en acide oléique)	
Essai d'hexabromures-négatif	
— d'acétylation-négatif	
Insaponifiable: 1 0/0 (environ)	

La détermination de l'indice de diène était faite en tube scellé, l'excès d'anhydride maléique était dosé iodométriquement.

Séparation de l'acide élaeostéarique. — L'acide élaeostéarique a été isolé par la méthode devenue classique pour les acides de ce type : cristallisation dans l'éther de pétrole léger (Eb = 60°).

On procède de la façon suivante : l'huile est saponifiée ; les acides gras libérés sont extraits à l'éther de pétrole chaud ; on y ajoute une trace d'iode pour transformer l'acide élaeostéarique en acide β plus stable et moins soluble ; on laisse refroidir et l'acide β élaeostéarique cristallise. On le purifie par cristallisation répétées dans l'éther oxyde d'éthyle.

Nous avons également utilisé la méthode de séparation de E. Rossmann (5) : saponification par la potasse alcoolique et cristallisation du sel de potassium de l'acide élaeostéarique dans l'alcool au-dessous de 0°. Ce sel est beaucoup plus stable que l'acide, il ne souffre aucunement des manipulations de purification et fournit au moment voulu un acide aussi pur que l'autre méthode. Nous lui donnons la préférence.

Parallèlement nous avons isolé l'acide β élaeostéarique de l'huile de bois de Chine par la même méthode.

Les deux acides isolés de l'huile de Néou et de l'huile de bois de Chine fondaient respectivement à 71°5. Le mélange des deux acides à quantité égale avait aussi pour point de fusion 71°5.

Nous avons préparé les sels d'ammonium des deux acides par dissolution des acides dans l'alcool à 95° et saturation par l'ammoniac jusqu'à virage de la phénol-phtaléine. Le sel d'ammonium cristallise rapidement sous forme de paillettes nacrées.

Les points de fusion des deux sels étaient respectivement 108°-110° (avec décomposition) et leur mélange à quantités égales fondait à la même température.

Ces constatations nous permettent, à la suite de Brown et Farmer, d'identifier l'acide hautement insaturé de l'huile de Néou à l'acide élaeostéarique de l'huile de bois de Chine.

Remarque. — Nous avons voulu comparer les acides élaeostéariques extraits de l'huile de bois de Chine et de l'huile de Néou par la méthode de Rossmann déjà décrite. Le sel de potassium de l'acide élaeostéarique de l'huile de bois de Chine fournissait sans difficultés l'acide α (F = 47°) mais le sel de l'acide élaeostéarique de l'huile de Néou donnait directement l'acide β (F = 71°5) même en absence de traces d'iode. Nous avons répété à plusieurs reprises cette expérience toujours avec les mêmes résultats. Nous avons attribué ce phénomène à une transformation de l'acide α en acide β dans les glycérides mêmes de l'échantillon d'huile que nous avions à notre disposition sous l'effet du vieillissement.

Étude des autres acides gras. — Nous avons tout d'abord éliminé entièrement du mélange des acides gras libres l'acide élaeostéarique en dissolvant le tout dans l'éther de pétrole léger (Eb = 60°), en ajoutant une trace d'iode et en refroidissant. On sépare la partie de l'acide élaeostéarique cristallisé et on répète l'opération trois ou quatre fois en diminuant chaque fois le volume de filtrat. La proportion de l'acide élaeostéarique que l'on arrive ainsi à isoler du mélange total des acides gras se chiffre aux environs de 30 0/0. L'indice de diène pris sur l'huile (25,5) corrobore ces résultats.

L'indice d'iode du résidu des acides gras après l'élimination de l'acide élaeostéarique est 122 et l'indice de sulfocyanogène 74,7.

Ce résidu, d'après A. Steger et J. v. Loon, est constitué par un mélange d'acide oléique, d'acide linoléique et d'acides saturés. Nous n'avons pas repris l'identification de l'acide oléique nous contentant des résultats tout à fait satisfaisants à notre avis de A. Steger et J. v. Loon. Nous avons voulu, par contre, identifier l'acide linoléique et voir s'il n'existait pas à l'état isomérisé. Dans ce but nous avons préparé le tétrabromure de l'acide linoléique par dissolution des acides gras exempts d'acide élaeostéarique dans l'éther sulfurique et saturation par le brome en refroidissant ; on laisse reposer 24 heures au-dessous de 0°, on élimine l'excès de brome par le thiosulfate, on évapore l'éther sulfurique dans le vide et on fait cristalliser le tétrabromure dans l'éther de pétrole au-dessous de 0°. On obtient ainsi, après deux cristallisations dans l'éther de pétrole, un produit cristallisé blanc, fondant à 113°-114°. C'est bien le point de fusion du tétrabromure de l'acide linoléique. L'indice d'iode de ce produit était nul. Il s'agissait donc bien de l'acide linoléique normal.

Les résultats donnés plus haut, joints aux valeurs trouvées pour les indices d'iode et de sulfocyanogène, permettent de calculer les proportions des différents acides gras qui entrent dans la composition de l'huile de Néou :

	Résultats obtenus dans le présent travail	Résultats obtenus par Steger et v. Loon
Acide linoléique en 0/0....	34,3	32
— oléique —	20,1	21
— élaeostéari —	28,2	30
— saturés —	11,4	10,3

Nos résultats sont, on le voit, assez en accord avec ceux de A. Steger et J. v. Loon, les différences proviennent à notre avis des difficultés pratiques de l'analyse de ce type d'huiles autant que de variations naturelles des échantillons entre eux.

Nous avons tenté d'appliquer à l'étude de l'huile de Néou la méthode de Kaufmann et Baltes. Cette méthode est fondée sur la détermination des trois indices : d'iode, de sulfocyanogène et de diène.

Les chiffres que nous avons obtenus pour l'indice d'iode variaient constamment en fonction de la durée de contact de l'huile avec le réactif, de sorte que le choix de l'indice d'iode qui correspondrait exactement à la saturation de deux doubles liaisons de l'acide élaeostéarique (indice d'iode partiel) nous semble tout à fait arbitraire. Il serait peut-être préférable de se servir dans les calculs de l'indice d'iode vrai déterminé par la méthode de J. v. Loon.

Les valeurs de l'indice de sulfocyanogène, assez constantes, n'en présentent pas moins des variations de quelques unités (1-3) susceptibles elles aussi de fausser les calculs, mais à un degré moindre. Ajoutons que l'indice de diène était constant.

C'est pourquoi, à notre avis, la méthode de Kaufmann et Baltes, dans ce cas, ne fournit que des résultats approximatifs. Elle n'en présente pas moins d'indéfectibles avantages par la rapidité et la facilité de manipulation.

(1) HECKEL, *Ann. Inst. Colon. de Marseille*, 1898, 131. — (2) A. STEGER et J. v. LOON, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1934, 53, 197. — (3) W. B. BROWN et E. H. FARMER, *Chem. Soc. (London)*, 1935, p. 761. — (4) KAUFMANN et BALTES, *Ber.*, 1936, 69, 2676. — (5) E. ROSSMANN, *Chem. Umsch.*, 1932, 39, 220.

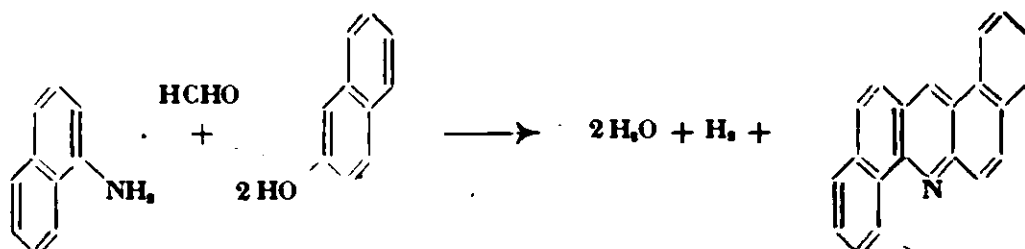
(Laboratoire National des Matières grasses,
Faculté des Sciences de Marseille.)

N° 63. — Sur la condensation des diamines aromatiques avec les naphthols en présence de trioxyméthylène; par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (26.11.43),

Dans le présent mémoire, les auteurs montrent que les diamines aromatiques sont susceptibles, dans certaines conditions, de se combiner avec 2 molécules de naphtol (α ou β) et 2 molécules de formol pour engendrer de nouveaux hétérocycles azotés à noyaux fortement condensés.

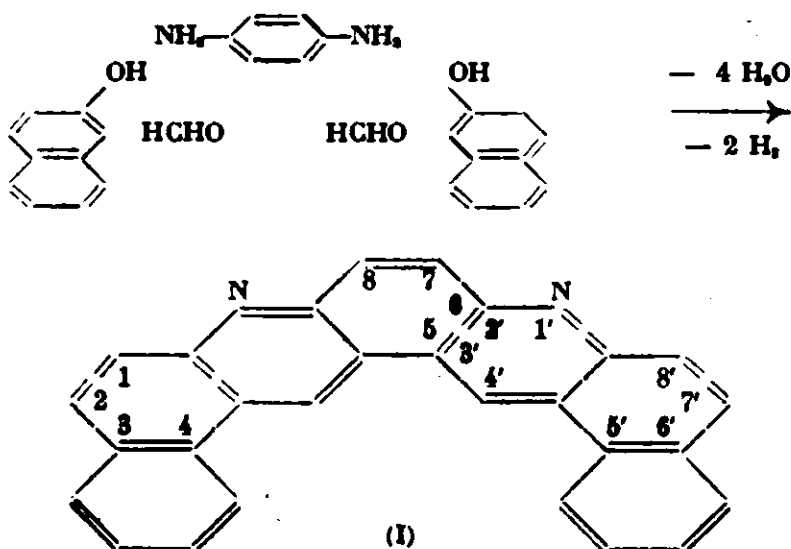
Les raisons qui nous ont incité à entreprendre systématiquement l'étude des combinaisons polycycliques azotées, catégorie de corps très peu connus jusqu'ici appartiennent à plusieurs ordres différents d'idées. Tout d'abord, c'est le fait que les travaux de Haddow et de ses collaborateurs (2) ont démontré l'efficacité considérable de certains composés polycycliques contenant un atome d'azote (comme le dibenzo-1.2.5.6-carbazole et la dibenzo-1.2.5.6-acridine) en tant que facteurs d'inhibition du développement des tumeurs expérimentales. D'autre part, c'est le désir d'observer les variations de certaines propriétés physiques (couleur, forces de cohésion intermoléculaires) de pareils composés en fonction de leur structure et de leur degré de condensation — on sait que le réseau du graphite est constitué par une infinité de cellules hexagonales benzénoides, et l'on doit s'attendre en conséquence à ce que la ressemblance des corps précédemment invoqués avec le graphite augmente avec leur indice de condensation.

Les hétérocycles azotés fortement condensés connus jusqu'ici (3) sont surtout des polybenzoacridines. Leur meilleure méthode de préparation est sans aucun doute celle d'Ullmann et Fettvadjian (4), qui consiste à condenser des naphtyl-amines avec le naphtol- β en présence de trioxyméthylène; avec la naphtylamine- α et le naphtol- β , par exemple, on aura la réaction :

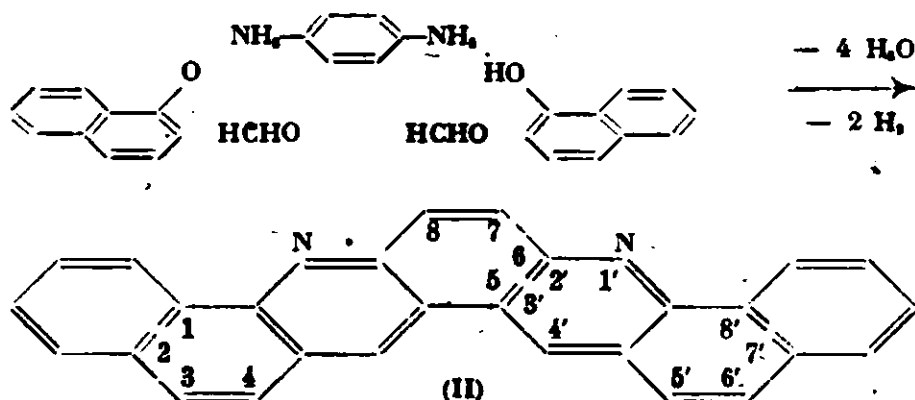


Nous nous sommes demandés si, dans cette réaction intéressante, on ne pourrait pas remplacer les naphtylamines par des amines aromatiques de constitution plus complexe, et surtout des polyamines, ce qui permettrait d'accéder d'un seul coup à des corps très fortement condensés. L'expérience nous a montré que cette généralisation de la réaction d'Ullmann et Fettvadjian aux diamines aromatiques est, de fait, très possible. En chauffant ensemble à température suffisamment élevée

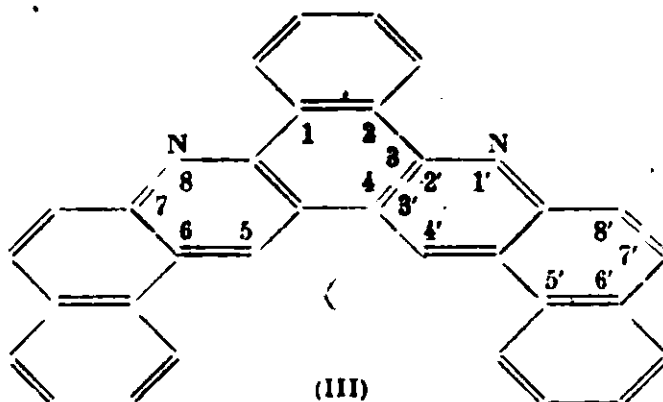
une molécule de paraphénylène-diamine avec 2 molécules de naphtol- β en présence d'un excès de trioxyméthylène, nous avons obtenu en effet la benzoquinoléino-5'.6'[5.6 : 3'.2']-benzoacridine-3.4 (I) :

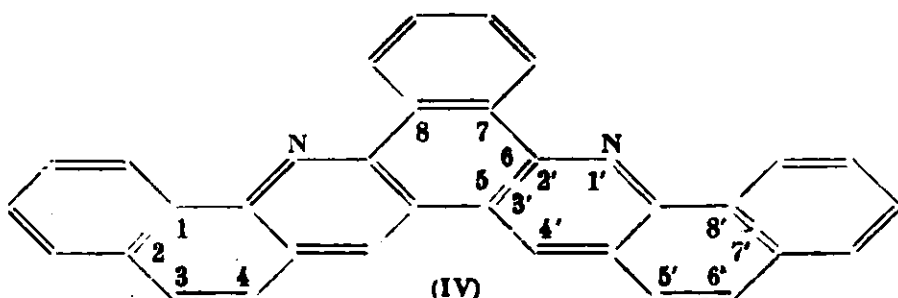


En remplaçant dans cette réaction le naphtol- β par son isomère- α (à notre connaissance, on n'avait pas encore utilisé jusqu'ici le naphtol- α dans les réactions d'Ullmann et de Fettvadjian), on obtient de la même manière la benzoquinoléino-7'.8'[5.6 : 3'.2']-benzoacridine-1.2 (II) :

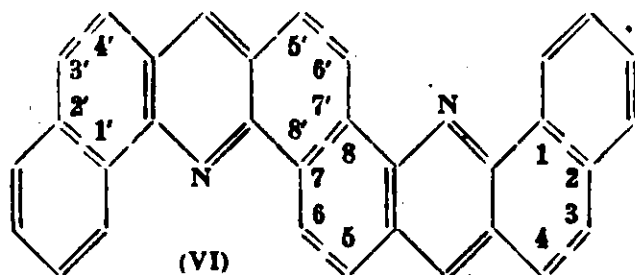
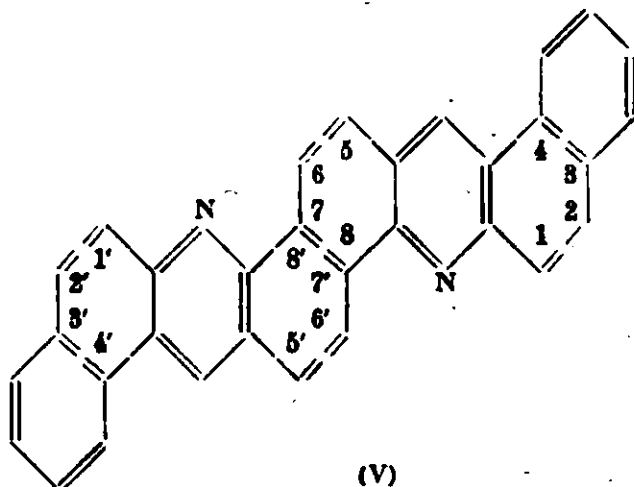


Cette nouvelle réaction ne s'applique pas seulement aux diamines de la série benzénique : certaines naphtylène-diamines fournissent également ces condensations, et même plus facilement qu'avec les précédentes. Ainsi, la naphtylamine-1.4 donne avec le naphtol- β et le trioxyméthylène, naissance à la benzoquinoléino-5'.6'[3.4 : 2'.3']-dibenzoacridine-1.2.5.6 (III) ; en utilisant le naphtol- α , on aura un isomère du corps précédent, la benzoquinoléino-7'.8'[5.6 : 3'.2']-dibenzoacridine-1.2.7.8 (IV). La naphtylène-diamine-1.5 fournit dans les mêmes conditions, avec le naphtol- β , la benzoacridino-3.4[7.8 : 8'.7']-benzoacridine-3.4 (V), et avec le naphtol- α , la benzoacridino-1.2[7.8 : 8'.7']-benzoacridine-1'.2' (VI).

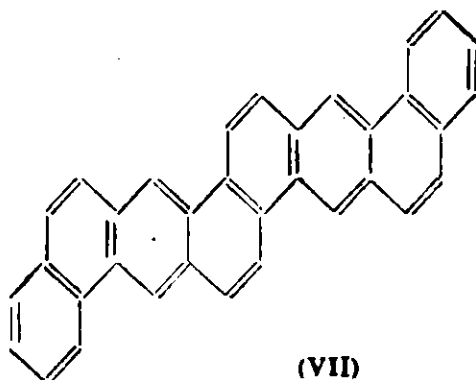




Toutes les substances que nous avons pu préparer sont colorées, du jaune au brun et au vert brunâtre; elles sont extrêmement peu solubles dans les solvants usuels, plus solubles dans le chlorobenzène; le nitrobenzène bouillant est leur meilleur dissolvant. Malgré la complexité de leur architecture moléculaire, elles sont extrêmement stables, et peuvent être vaporisées et sublimées sous un vide suffisant sans décomposition. L'influence de la disposition des cycles benzéniques



sur les propriétés physiques est très grande car, par exemple, le corps de formule (III) fond vers 346° (5), alors que tous les autres fondent au-dessus de 360° . Remarquons que tous ces composés sans exception sont détruits par l'acide sulfurique bouillant en présence de catalyseurs, ce qui permet les dosages d'azote selon Kjeldahl. Par contre, ils brûlent très difficilement de façon complète. En raison de leur extraordinaire insolubilité dans les divers solvants organiques, ils ne fournissent que très difficilement des combinaisons d'addition avec l'acide picrique. Signalons pour terminer que, dans la série purement aromatique, on ne connaît pas jusqu'ici de carbures d'hydrogène possédant des architectures moléculaires équivalentes, sauf le dinaphto-1'.2'-chrysène-2.3.8.9 (VII), qui est l'équi-



valent non azoté du composé (V), et qui avait été obtenu il y a quelque temps déjà par Fieser et Dietz (6) par pyrolyse de la dicétone obtenue en traitant le diméthyl-naphtalène-2.6 par le chlorure de naphtoyl- β en présence de Cl_3Al .

En ce qui concerne les propriétés physiologiques de pareils composés, nous n'avons trouvé jusqu'ici rien d'intéressant à signaler, en raison de l'insolubilité de ces produits dans tous les milieux biologiques.

Caractères principaux des composés ci-dessus :

1° (I) : $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$: fines aiguilles jaune brun, ne fondant pas encore à 390° , insolubles dans l'alcool, solubles à chaud dans le nitrobenzène; les solutions sulfuriques sont jaune vif et manifestent une intense fluorescence verte.

Analyse : Trouvé N 7,22 Calculé N 7,36.

2° (II) : $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$: poudre microcristalline verdâtre, ne fondant pas au-dessous de 400° environ, soluble à chaud dans le nitrobenzène, insoluble dans les autres solvants usuels; les solutions sulfuriques sont douées d'une vive fluorescence verte comparable en nuance et en intensité à celle de la fluorescéine elle-même.

Analyse : Trouvé N 7,12 Calculé N 7,36.

3° (III) : $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$: fines aiguilles jaunes, fondant vers 346° environ, plus solubles que les corps précédemment décrits; le picrate se présente sous forme d'une poudre microcristalline rouge, insoluble dans le benzène ou l'alcool; les solutions sulfuriques sont jaunes, avec vive fluorescence vert jade.

Analyse : Trouvé N 6,86 Calculé N 6,51.

4° (IV) : $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$: poudre microcristalline brun clair, ne fondant pas encore vers 360° , et très peu soluble dans les solvants usuels, sauf le nitrobenzène; les solutions sulfuriques jaune verdâtre sont douées d'une vive fluorescence verte.

Analyse : Trouvé N 6,72 Calculé N 6,51.

5° (V) : $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$: cristallise du nitrobenzène bouillant sous forme d'une poudre verte, sublimable, se dissolvant dans l'acide sulfurique en jaune vif avec une intense fluorescence verte; les solutions dans l'acide acétique glacial bouillant sont colorées en brun rouge; le chlorhydrate, insoluble dans l'eau, est de couleur brun foncé. Le produit ne fond pas encore à 425° , ce qui est bien en accord avec le fait que le carbure équivalent (VII) de Fieser et Dietz ne fond qu'à 500° .

Analyse : Trouvé N 6,70 Calculé N 6,51.

6° (VI) : $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$: poudre microcristalline vert clair, soluble dans l'acide sulfurique en jaune avec vive fluorescence verte; sublimable, mais ne fond pas encore à 420° .

Analyse : Trouvé N 6,62 Calculé N 6,51.

Remarque sur la technique de synthèse de ces corps. — La préparation de ces corps se fait en général de la façon suivante : dans un ballon sec, on fait fondre ensemble un mélange en proportions convenables de l'amine à étudier et du naphtol envisagé; au liquide fondu, on ajoute par petites portions du trioxyméthylène, ce qui provoque en général un dégagement violent de vapeur d'eau; le produit de la réaction est porté quelque temps à haute température. Après refroidissement, la masse noirâtre obtenue est épuisée à fond par la potasse aqueuse, puis par divers solvants chauds, et le résidu est soumis ensuite à la recristallisation.

(1) XIV^e mémoire sur ce sujet : *Revue scientifique*, 1943 (sous presse). — (2) *Proceedings of the Roy. Soc. (Londres)* [B], 1937, 133, 472-et 499. — (3) Voir, par exemple, *Beilstein* (tome XX), IV^e édition. — (4) *Ber deutsch. chem. Ges.*, 1903, 32, 1029. — (5) Les températures indiquées dans ce travail ne sont pas corrigées. — (6) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1929, 32, 1827.

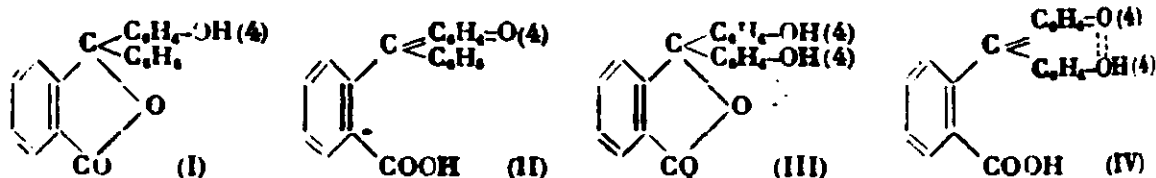
N° 64. — Sur la polarisation des dérivés du triphénylméthane par adsorption par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (H° mémoire sur les phthaléines (1) (28.10.43).

Les auteurs étudient dans ce travail les phénomènes de polarisation que subissent certains dérivés du triphénylméthane lorsqu'ils sont retenus par adsorption sur les parois de certaines substances, et qui sont décelés par des changements de couleur intéressants. Les résultats obtenus permettent peut-être d'expliquer certains phénomènes d'isomérisation restés obscurs jusqu'ici. Une étude chimique de certaines phthaléines est esquissée.

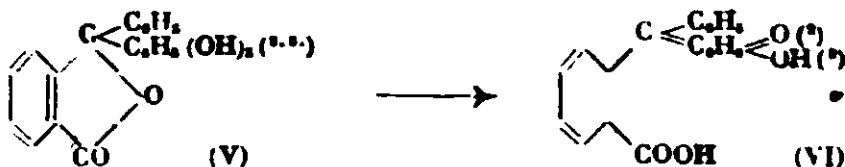
PARTIE THÉORIQUE.

Les remarquables travaux de Weitz et de ses collaborateurs (2) ont montré l'existence d'un phénomène très curieux qui, jusqu'à ces derniers temps, a échappé à l'attention des chimistes qui s'occupent des relations entre la couleur et la constitution chimique. Il s'agit des colorations qu'on obtient lorsqu'on fait passer une solution d'un composé organique (appartenant à certaines familles bien déterminées) dans un solvant non ionisé (du genre du benzène) sur un adsorbant du type de l'alumine ou de la silice. Dans ces conditions, on obtient un enduit coloré à la surface de l'adsorbant, qui disparaît si l'on ajoute une certaine quantité d'un solvant donateur d'électrons tel que l'eau, l'alcool, etc... Parmi les nombreuses familles de corps colorés ou non (dans le cas des substances déjà colorées, il y a changement de couleur) que Weitz a étudiées de ce point de vue, une des plus intéressantes, à notre avis, est celle des dérivés du triphénylméthane; les observations de Weitz nous semblent être de nature à éclaircir de façon notable le problème des colorants de ce groupe.

Lorsqu'on fait passer une solution benzénique de parahydroxy-diphénylphthalide (I) sur de l'alumine pour chromatographie par exemple, on obtient une coloration jaune. Weitz explique ce fait par une polarisation de la molécule de (I); pour notre part, nous préférons employer le langage classique des organiciens, en disant que l'adsorption de la molécule de parahydroxy-diphénylphthalide entraîne une transposition quinonique, représentée par le schéma (II). Remarquons que les



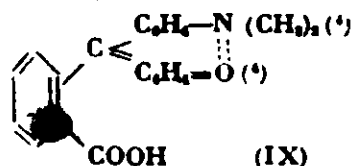
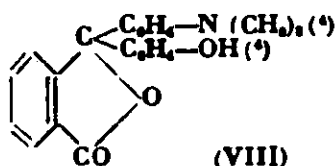
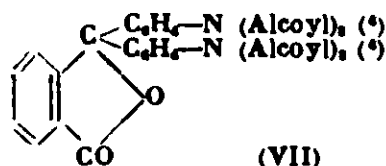
deux interprétations sont équivalentes du point de vue électronique; le langage que nous employons présente l'avantage de visualiser le phénomène en le rattachant aux théories classiques de la transposition quinonique. Le fait qu'on peut rattacher l'apparition de la couleur jaune à celle des molécules (II) est confirmé par les anciennes observations sur la couleur jaunâtre que prend le parahydroxy-diphénylphthalide en solution alcaline. Que la « polarisation » par adsorption et la « polarisation » par salification soient de même nature, on ne peut guère en douter lorsque l'on considère le cas de la phénolphtaléine (III). Une solution benzénique de ce corps colore l'alumine ou la silice en poudre en rouge, tout comme si on l'avait traité par un alcali aqueux. Il y a dans ce cas, non seulement « polarisation », mais également intervention du phénomène de mériquinoidie; ce fait nous semble évident à la suite de l'expérience suivante que nous avons faite : en faisant passer une solution benzénique de benzène-pyrocatechine-phthaléine (V) sur de l'alumine, nous n'avons obtenu qu'une coloration jaune saumon, bien que l'ion obtenu ainsi



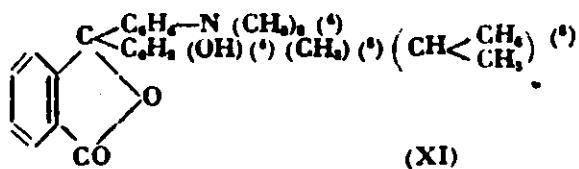
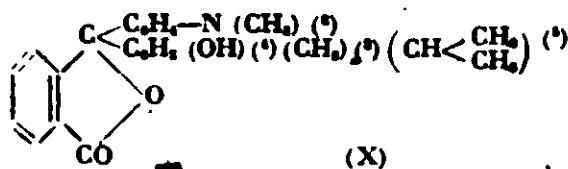
(VI) soit isomère de l'ion (IV) de la phénolphtaléine. C'est que dans le cas de (VI), il y a eu une simple « polarisation » sans intervention du facteur de mériquinoidie (il n'y a pas de métaquinones (3)). Nous représenterons donc la phénolphtaléine adsorbée par le schéma (IV), où la mériquinoidie est représentée par deux traits pointillés reliant l'oxygène quinonique à l'oxyhydryle phénolique. Ainsi donc, le phénomène que nous proposons d'appeler « phénomène de Weitz » permet de se faire une idée claire des parts respectives de la polarisation et de la mériquinoidie dans

les phénomènes de coloration des dérivés du triphénylméthane. Ces parts respectives ne pouvaient être déterminées par des expériences en milieu alcalin, car dans ces expériences, on doit également tenir compte des phénomènes de salification qui compliquent tout.

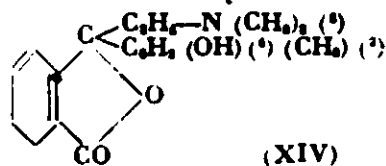
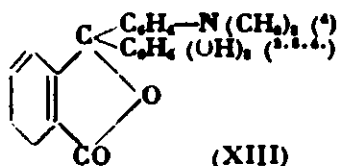
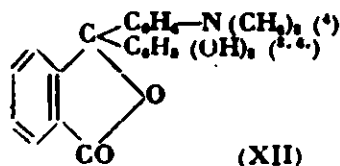
Nous avons alors appliqué le phénomène de Weitz à l'étude de la constitution des dialcoylaniline-phénolphtaléines, composés découverts par Otto Fischer et Römer (4) depuis très longtemps, et qui ont été étudiés seulement depuis par nous-mêmes (5), il y a quelque temps. Ces corps présentent un grand intérêt, car ils sont intermédiaires entre les dialcoylanilinephtaléines (VII) et les phtaléines



ordinaires que Weitz a étudiées du point de vue de l'adsorption. La diméthylaniline-phtaléine est adsorbée très facilement en vert intense; un composé tel que la diméthylaniline-phénolphtaléine (VIII), par exemple, devrait fournir une coloration d'absorption intermédiaire entre celle de la phénolphtaléine (rouge) et celle du composé (VII) (vert foncé). En fait, on a une coloration violette, correspondant à l'ion mériquinolde (IX). De même, la diméthyl-aniline-thymolphtaléine (X) est



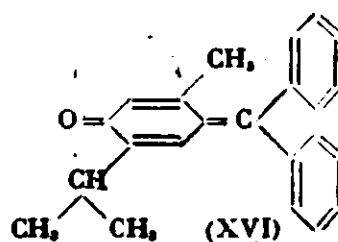
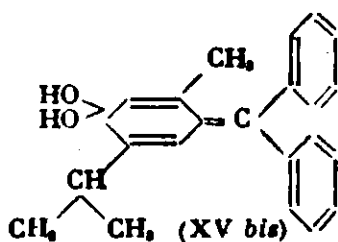
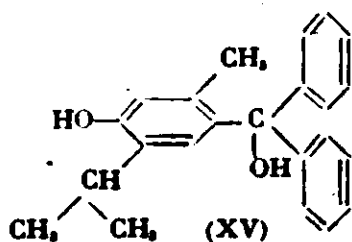
adsorbée en violet sur l'alumine. Son isomère, la diméthylaniline-carvacrolphtaléine (XI) se colore dans les mêmes conditions également en violet. Lorsque l'on multiplie le nombre des hydroxyles, il y a naturellement approfondissement de la couleur: la diméthylaniline-résorcinephtaléine (XII) donne une coloration franchement violette, et la diméthylaniline-pyrogallolphtaléine (XIII), une coloration



violet foncé. Le fait que cet approfondissement est très faible toutefois en regard de celui qui marque le passage de la combinaison (I) à la combinaison (III), montre qu'une fois les conditions de mériquinolde requises réalisées, l'introduction d'oxydyles supplémentaires joue un rôle bathochrome normal tel que dans le passage du phénol aux polyphénols, par exemple. Signalons enfin que les substitutions purement hydrocarbonées jouent un certain rôle dans le phénomène de la coloration par adsorption, car la diméthylaniline-*m*-crésolphtaléine (XIV) est adsorbée en bleu, alors que ses homologues (X) et (XI) le sont en violet. En ce qui concerne les parts respectives de la « polarisation » simple et de la mériquinolde, signalons que le diméthyléther de la combinaison (XII) est adsorbé en jaune seulement (« polarisation pure »).

En ce qui regarde l'éluion des formes colorées par les solvants hydroxylés comme l'eau ou l'alcool (la pyridine est aussi un bon éluant), nous avons pu constater qu'elle est d'autant moins facile que la phtaléine renferme plus d'hydroxyles phénoliques (les substances (XII) et (XIII) résistent par exemple à des doses assez fortes d'alcool). Pour terminer, signalons que la couleur d'adsorption des dialcoylaniline-phénolphtaléines n'est pas tout à fait identique à la couleur maxima que ces corps manifestent en solutions alcalines: la diméthylaniline-thymolphtaléine et la diméthylaniline-carvacrolphtaléine, par exemple, sont colorées en bleu foncé dans les liqueurs alcalines aqueuses. En milieu alcoolique, on a une couleur violacée plus rapprochée de la couleur d'adsorption. Les figures incluses dans ce texte reproduisent les spectres d'absorption de quelques-unes de ces substances intéressantes dans différents milieux. En général, ces spectres se rapprochent de ceux des phtaléines correspondantes dans la molécule desquelles le groupement dialcoylaminé serait remplacé par un groupement hydroxyle. Dans l'état fondamental de la molécule (« sans polarisation »), ces corps absorbent la lumière comme des diarylphtalides banaux. Conformément à ce que l'on savait déjà sur les diffé-

Après avoir étudié du point de vue du phénomène de Weitz les phthaléines, nous nous sommes demandés si la même méthode ne permettrait pas de jeter quelque lumière sur les phénomènes de desmotropie encore assez peu connus qui régissent dans le domaine des triphénylcarbinols hydroxylés. On sait que ces corps existent souvent sous deux formes isomères différant l'une de l'autre par la couleur : en général, on a une forme jaune, et une forme incolore. On n'a pas donné encore d'explication suffisamment satisfaisante de cette desmotropie jusqu'ici. Il nous semble que ce n'est là qu'une question de « polarisation » dans le sens de Weitz : la forme jaune ne serait pas autre chose que le produit de la « polarisation » (ou si l'on préfère, de la « quinoldisation ») de la forme incolore. Les forces qui réalisent cette polarisation sont les forces de cohésion du système de cristaux donnés : il y aurait en somme « polarisation » par « adsorption » interne. Ceci est tout à fait d'accord avec le fait que ces hydroxytriphénylcarbinols fournissent des couleurs d'adsorption analogues à celles des formes colorées correspondantes. Nous avons étudié avec quelque détail le cas du diphenyl-thymyl-carbinol, dont la faculté



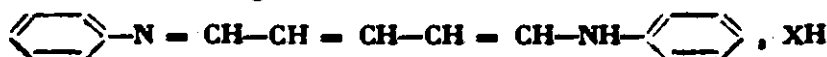
de cristallisation est très grande et permet ainsi d'affirmer avec certitude qu'on n'a pas affaire à des mélanges. Ce carbinol présente une forme incolore, qui est adsorbée en jaune clair par l'alumine : or, c'est la même couleur que présente la forme isomère quinoldique (XV bis). Par déshydratation de l'une ou l'autre de ces 2 formes, on tombe sur la fuchsonne correspondante (XVI), qui est colorée d'une manière tout à fait différente (orange foncé). Le phénomène de Weitz est donc susceptible de rendre compte d'une manière satisfaisante de la desmotropie des hydroxytriphénylcarbinols. Ceci est à rapprocher des réactions de déshydratation provoquées par l'alumine (ou d'autres adsorbants analogues) et qui sont déjà décrites en grand nombre dans les traités de Chimie organique.

Il nous reste maintenant à répondre à une question qui a été bien souvent posée : quel rapport existe-t-il entre les couleurs d'adsorption et les phénomènes d'halochromie, c'est-à-dire de coloration provoquée par des acides forts (acides sulfurique, perchlorique, etc...) ou des chlorures métalliques (chlorure stannique, chlorure d'Al, etc...) ? A première vue, on est enclin à croire que les 2 phénomènes sont de même nature. En réalité, il n'en est rien, car les chalcones, qui donnent des colorations magnifiques avec l'acide sulfurique par exemple, ne fournissent rien de comparable avec l'alumine ou le gel de silice en poudre. De même, voici un petit tableau des colorations d'halochromie obtenues en dissolvant différentes phthaléines dans SO₂H, pur :

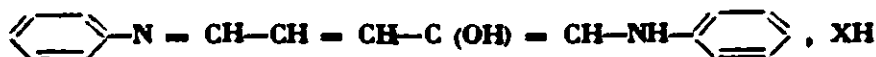
Phénolphtaléine : rouge orange ;
 Diméthylaniline-*m*-crésolphtaléine : jaune orange ;
 Diméthylaniline-thymolphtaléine : rouge orange ;
 Diméthylaniline-carvacrolphtaléine : rouge orange ;
 Diméthylaniline-résorcinephtaléine : jaune orange ;
 Diméthylaniline-pyrogallolphtaléine : jaune brun.

Une preuve concluante est fournie aussi par le fait que l'éther méthylique de la diméthylaniline-thymolphtaléine se dissout dans SO₂H, avec la même coloration que la phthaléine libre : dans les phénomènes d'halochromie, il n'intervient donc pas de facteur de méridiquinoldie.

Les phénomènes de « polarisation » par adsorption sont loin d'être limités aux systèmes quinoldiques ; les belles recherches de M. Paul Meunier (7) sur l'adsorption des caroténoïdes montrent de façon particulièrement nette qu'ils existent aussi pour des systèmes conjugués « pseudokinoldiques ». On peut rapporter à ce groupe les colorants polyméthiniques dérivés de la dialdéhyde glutaconique, par exemple ceux de formule générale :



obtenus en traitant la pyridine par un halogénure de cyanogène en présence d'une base aromatique primaire, selon König, ou encore ceux de formule générale :



obtenus en traitant le furfurool par une base aromatique et un sel d'une base aromatique, selon Schiff (2). Comme on le voit aisément, ces colorants constituent des systèmes pseudoquinoldiques types. Leurs sels sont intensément colorés, alors que les bases correspondantes ne le sont presque pas (état pseudobenzénoïde). Dans leur comportement, ils ne sont autre chose que des « phtaléines inversées », et manifesteront donc les mêmes phénomènes de coloration que les colorants du triphénylméthane. Cet exemple montre les limites qu'on doit assigner aux théories classiques de la transposition quinonique: le schéma de cette transposition est fort commode, mais pour plus de généralité, on doit désormais s'habituer à la représentation des états « mésomères », laquelle possède un caractère de bien plus grande universalité.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les expériences d'adsorption ont été faites avec l'alumine pour chromatographie de Rhône-Poulenc et avec du gel de silice en poudre.

Préparation du diphenyl-thymyl-carbinol (XV) $C_{22}H_{20}O$.

Le parabenzoylthymol est préparé par condensation du chlorure de benzoyle avec le thymol au sein du nitrobenzène et en présence de chlorure d'Al, selon les indications de la littérature. L'action du bromure de phénylmagnésium sur cette cétone a été réalisée de la manière suivante: 2,4 g de magnésium activé par un petit cristal d'iode sont recouverts d'éther anhydre, et additionnés peu à peu de 16 g de bromobenzène dissous dans 50 cm³ d'éther; après la disparition du magnésium, on ajoute (en refroidissant par la glace) 12 g de cétone dissoute dans 20 cm³ d'éther (vive réaction). On chauffe une heure à l'ébullition, décompose avec précaution après refroidissement par la glace chlorhydrique, lave à l'eau et chasse l'éther: le carbinol se prend aussitôt en masse; on le rectifie 2 fois dans le benzène où il est assez soluble. La forme incolore se présente sous la forme de petits cristaux fondant instantanément vers 151° environ en un liquide jaune (c'est probablement là le passage de la forme incolore à la forme jaune) qui, soumis à l'action ultérieure de la chaleur, devient à son tour orangé (déshydratation de la forme jaune en fuchsoné).

L'analyse des cristaux incolores indique la composition supposée; par cristallisations dans l'acide acétique aqueux à 60 0/0, on obtient de belles aiguilles prismatiques allongées, de couleur jaune citron, brillantes, dont l'aspect est absolument homogène. Cette forme colorée, dont la constitution a été également fixée par de très nombreuses analyses, se transforme par chauffage progressif en fuchsoné correspondante avec altération visible du réseau cristallin. Le point de fusion instantané se trouve vers 151°, 152° environ: le liquide de fusion est d'abord jaune, puis devient orangé par chauffage ultérieur. L'ensemble de ces phénomènes montre qu'on a affaire à une desmotropie très mobile.

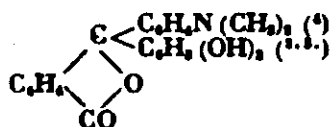
Préparation de la fuchsoné (XVI) $C_{22}H_{20}O$.

Le carbinol incolore précédent est chauffé pendant une heure vers 150°; après refroidissement, on recristallise la fuchsoné obtenue dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. On obtient ainsi une poudre microcristalline orangée, très soluble dans le benzène, l'alcool, etc... et fondant peu nettement vers 121°-122°, avec ramollissement préalable.

$C_{22}H_{20}O$ (314): Trouvé C 87,72 H 7,11.
Calculé C 87,90 H 7,00.

Préparation des dialcoylaniline-phénolphtaléines :

Ces composés ont déjà été étudiés dans plusieurs notes antérieures. Nous signalons simplement ici les composés qui n'avaient pas encore été décrits dans ces travaux antérieurs. La préparation s'effectue très simplement en condensant un acide *p*-dialcoylaminobenzoyl-orthobenzolique avec un phénol ou un polyphénol en présence d'acide sulfurique légèrement dilué (pour éviter les phénomènes de sulfonation). Les dialcoylaniline-phénolphtaléines sont des corps très curieux, car elles sont très peu solubles dans les solvants organiques ordinaires sauf l'acétone. Elles retiennent énergiquement les solvants de cristallisation, ainsi que l'humidité. La plupart des phénols peuvent être condensés avec l'acide 4-diméthylaminobenzoylbenzolique. Voici toutefois seulement quelques nouveaux exemples :

Diméthylaniline-hydroquinonephthaléine $C_{22}H_{19}O_2N$:

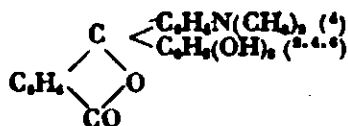
Cristallise d'un mélange de benzène et d'acétone sous forme d'une poudre incolore, se décomposant par la chaleur, se dissolvant en vert dans les alcalis en solutions alcooliques ou aqueuses. Cette couleur vire très rapidement au jaune par oxydation. En raison de son insolubilité dans le benzène, nous n'avons pu produire de coloration d'adsorption avec ce corps et l'alumine.

Diméthylaniline-pyrogallolphthaléine $C_{22}H_{19}O_3N$:

Cristallise d'un mélange d'acétone et de benzène sous forme d'une poudre incolore, se décomposant par la chaleur vers 190°-200°, se dissolvant en jaune bruni dans l'acide sulfurique, avec les alcalis alcooliques, la coloration est brun violacé, virant très rapidement au jaune par oxydation à l'air.

Diméthylaniline-o-chlorophénolphthaléine $C_{22}H_{17}O_2NCl$:

Poudre incolore, se ramollissant à la chaleur sans présenter de point de fusion net; donne avec les alcalis une coloration bleue violacé intense.

Diméthylaniline-phloroglucinephthaléine :

N'a pas pu être obtenue à l'état analytiquement pur. Donne avec les alcalis une coloration brun sépia intense.

Diméthylaniline-pyrocatechinephthaléine $C_{22}H_{19}O_2N$:

Poudre incolore donnant avec les alcalis une coloration violette foncée.

Diéthylaniline-résorcinephthaléine $D_{22}H_{23}O_2N$:

Possède à peu près les mêmes propriétés que son homologue inférieur, la diméthylaniline-résorcinephthaléine déjà décrite en son temps. Se dissout dans la potasse alcoolique en rouge sang, dans la potasse aqueuse en rouge vineux et dans l'acide sulfurique en rouge.

Oximation des dialcoylaniline-phénolphthaléines :

Cette question a déjà été traitée en détail par l'un de nous dans un mémoire antérieur. Signalons simplement, en ce qui nous concerne ici, que les oximes obtenues, même celles qui sont quinoniques, ne donnent pas lieu à des phénomènes de méridionidie. Par contre, l'halochromie est très intense. A titre de comparaison, nous avons préparé les oximes de quelques phénolphthaléines compliquées afin d'étudier leurs propriétés.

Phénol-thymolphthaléine-oxime $C_{24}H_{25}O_3N$:

Poudre jaune clair, cristalline (c'est probablement la forme oxyphthalimidine), fondant avec décomposition vers 185°-190°, soluble dans l'acide sulfurique en rouge sang. L'hydrolyse par l'acide sulfurique dilué à 15 0/0 conduit quantitativement à l'acide 4-hydroxybenzoyl-o-benzolique, F. 210°, et à l'aminothymol déjà connu.

Phénol-résorcinephthaléine-oxime $C_{22}H_{11}O_3N$:

C'est une poudre jaune orangé, se décomposant au-dessus de 200°. L'hydrolyse sulfurique conduit à l'acide 4-hydroxybenzoyl-o-benzolque et à la 4-aminorésorcine $NH_2(^*)-C_6H_3(OH)_2(^{**})$, instable à l'état de liberté.

Règle de coupure des phthaléine-oximes :

Les exemples précités ainsi que ceux déjà étudiés jusqu'ici nous permettent maintenant d'énoncer la loi suivante, concernant la coupure de la molécule des phthaléine-oximes :

« La coupure se fait de telle manière que le radical phénolique le plus compliqué soit éliminé à l'état d'aminophénol correspondant. Cette règle qui semble être tout à fait générale, permet de se faire une idée des solidités relatives des substituants. Une étude plus complète de ces phénomènes sera faite sous peu.

Conclusions générales. Il ressort de l'étude que nous venons de faire que :

1° Le phénomène de Weitz équivaut à une transposition quinonique, et par conséquent, permet l'étude de cette dernière en l'absence de réactifs parasites; l'étude détaillée de ce phénomène permettra sûrement d'acquérir des idées plus nettes sur les colorants organiques que celles qu'on a eues jusqu'ici dans ce domaine;

2° Quand il y a possibilité de méridionidie, l'adsorption est susceptible de la provoquer;

3° La coloration par adsorption est un phénomène indépendant de l'halochromie, tout au moins en ce qui concerne les dérivés du triphényl-méthane;

4° Les dialcoylaniline-phénolphthaléines se comportent comme des substances intermédiaires entre les phénolphthaléines et les dialcoylanilinephthaléines;

5° Les formes desmotropes des *p*-hydroxytriphénylcarbinols diffèrent entre elles par l'état électrique interne, la forme jaune étant la forme « polarisée » au sens de Weitz, ou « quinoldique » au sens de la théorie classique des colorants. Comme dans bien d'autres cas, la « polarisation » précède ici encore la réaction: en effet, la déshydratation des *p*-hydroxytriphénylcarbinols en les fuchsones correspondantes passe par l'intermédiaire d'un échelon « polarisé »: la représentation quinoldique est ici particulièrement heureuse, car elle rapproche dans l'espace les 2 groupements hydroxyles entre lesquels s'effectuera la déshydratation;

6° Que ce soit dans la série des phthaléines ordinaires ou que ce soit dans la série des dialcoylaniline-phénolphthaléines, l'étude de l'hydrolyse des oximes conduit à une évaluation de la stabilité relative des différents noyaux phénoliques existant dans ces produits.

(1) 1^{er} mémoire: Buu-Hoi, *Bull. Soc. Chim.* [5], 2, 1941, 165. — (2) E. Weitz, *Zeitschr. für Elektrochem.*, 1941, 47, 65; *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1939, 72, 1740 et 2099. — (3) Voir l'exposé de cette question dans l'article cité en (1). — (4) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1909, 42, 2937. — (5) *C. R. Acad. Sc.*, 1940, 210, 701; 1940, 211, 209; 1941, 212, 351. — (6) *Thèse Sciences physiques*, Paris, 1940. — (7) *C. R. Acad. Sc.* — (8) Voir, par exemple, Buu-Hoi, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, 215, 580.

(Laboratoire de Chimie organique,
École Polytechnique, Paris.)

N° 65. — Sur les γ glycols acétyléniques (1).

Préparation d'acyloïnes éthyléniques; par N. LOZAC'H (13.11.43).

Dans ce mémoire est étudiée une nouvelle méthode d'hydratation de la triple liaison des γ glycols acétyléniques. On a ainsi préparé et décrit trois acétates d'acyloïnes éthyléniques.

La structure de ces composés a été établie par voie physique à l'aide du spectre Raman, et par voie chimique de plusieurs façons, en particulier par ozonolyse et par scission oxydante à l'aide du tétracétate de plomb.

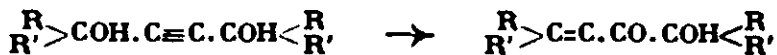
La triple liaison des γ glycols acétyléniques, comme les triples liaisons en général peut être hydratée sous l'action de catalyseurs. Cependant, la présence de fonctions alcool en α de la liaison acétylénique peut faire que l'hydratation s'accompagne de réactions secondaires. Étant donné la variété des possibilités qui se présentent et les indications quelquefois contradictoires contenues dans la littérature, il nous a semblé utile de reprendre l'étude de cette hydratation.

Les réactions secondaires que l'on peut rencontrer sont de trois types principaux:

Dans le premier cas, la disparition d'une, ou même des deux fonctions alcool, s'accompagne de la formation d'une, ou de deux liaisons éthyléniques. Ceci peut se produire même si la triple liaison est restée intacte, et l'on peut ainsi obtenir des diénines. C'est ainsi que le tétrapropylbutinediol, traité par une solution

aqueuse de sulfate mercurique, donne, entre autres produits, le dipropyl-4.7-décadiène-3.7-ine-5. Cette réaction est attribuable à l'hydrolyse du sulfate métallique qui libère de l'acide sulfurique, ce dernier catalysant la déshydratation du glycol.

On sait, d'autre part, que les alcools α -acétyléniques s'isomérisent en cétones éthyléniques sous l'action de l'acide formique. On pouvait s'attendre, par une réaction analogue, à pouvoir préparer des dérivés de la butène-1 ol-4 one-3 :



En fait, dans le cas du tétraméthylbutinediol, Krestinsky a obtenu, entre autres composés, l'alcool cétone éthylénique en question (1). Le tétraéthylbutinediol, par contre, dans les mêmes conditions, a fourni le diéthyl-3.6 octadiène-2.6 ine-4 qui provient de la déshydratation pure et simple du glycol (2).

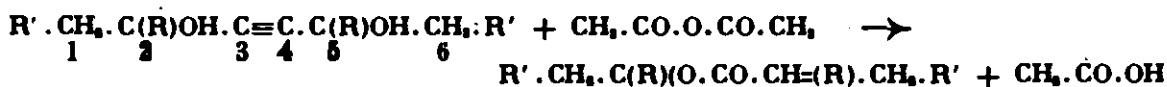
Un type tout différent de déshydratation secondaire a été mis en lumière par Dupont (3). Cet auteur a montré qu'en milieu aqueux, en présence de sulfate ou d'acétate mercurique, l'hydratation de la triple liaison des γ glycols s'accompagne de l'élimination d'une molécule d'eau entre les deux fonctions alcool. On obtient finalement un cétohydrofurane.

Pour protéger les fonctions alcool contre les déshydratations, et en particulier pour éviter l'apparition de dérivés furaniques, nous avons songé à traiter les glycols acétyléniques par l'acétate mercurique dans l'anhydride acétique.

Dans ce premier mémoire, nous étudierons trois glycols :

- (I) Le diméthylbutinediol, ou hexine-3 diol-2.5.
- (II) Le tétraméthylbutinediol, ou diméthyl-2.5 hexine-3 diol-2.5.
- (III) Le diméthyl-diéthylbutinediol, ou diméthyl-3.6 octine-4 diol-3.6.

Pour ces trois composés, nous avons vérifié que la réaction principale se formule globalement :



Remarquons que le glycol (I) bisecondaire se comporte comme les glycols (II) et (III), tous deux bitertiaires. Surtout pour le glycol (III), l'examen des spectres Raman des produits obtenus nous laisse penser que l'on a également, pour une faible part, déshydratation sur les radicaux éthyle, avec apparition de doubles liaisons en 1-2 ou 5-6, en utilisant la numérotation indiquée dans l'équation ci-dessus.

Ceci peut s'expliquer par le fait que dans ces glycols les radicaux éthyle se prêtent beaucoup mieux aux déshydratations que les méthyles. C'est ainsi que le glycol (III) est incomparablement plus aisé à déshydrater en diénine que (II).

Cette méthode ne permet donc pas de protéger les fonctions alcool contre toute déshydratation. Elle présente cependant un intérêt indéniable, car elle permet, d'une manière beaucoup plus régulière que l'acide formique, de passer aux acylofnes éthyléniques. Les acétates d'acylofnes que nous obtenons directement sont en effet relativement stables et aisés à manipuler.

Ces corps, dont nous proposons ici une préparation nouvelle et simple, étaient jusqu'ici peu accessibles. Ils ont un certain intérêt pour la synthèse. On peut espérer, en particulier, obtenir des érythroses substitués par hydroxylation de la double liaison.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

(I) Étude de l'hexine-3 diol-2.5.

a) *Acétate d'hexène-4 ol-2 one-3.* — On chauffe sous bon réfrigérant à reflux pendant 1 heure un mélange de 114 g (1 mol-g) d'hexinediol, 204 g (2 mol-g) d'anhydride acétique et 10 g d'acétate mercurique. La réaction se déclenche en général au bout de quelques minutes de chauffe et est décelée par une vive ébullition.

Le mélange réactionnel chauffé au bain d'huile est distillé à la pression ordinaire pour éliminer l'acide acétique formé et la majeure partie de l'anhydride acétique résiduel. Quand la température de distillation atteint 135°, on laisse refroidir, puis le résidu est distillé sous pression réduite. La fraction qui passe entre 90° et 110° sous 16 mm est isolée. Après filtration du mercure qui est toujours un peu entraîné, cette fraction est rectifiée sous pression réduite.

On obtient ainsi, avec un rendement de 25 à 30 0/0, l'acétate d'hexène-4 ol-2 one-3, bouillant à 96°-97° sous 14 mm.

$$n_D^{25} = 1,4530$$

$$d_4^{18} = 1,025$$

*Analyse*Calculé ($C_{10}H_{18}O_2$): H 7,69; C 61,53 Trouvé H 7,67; C 60,96.

Spectre Raman

325	d 0	873	an 1	1377	n 5
392	d 1	951	d 1	1445	an 6
409	d 1	1049	an 3	1633	an 10
694	d 0	1125	d 2	1690	n 2
819	d 1	1213	d 2	1738	d 0
850	an 1	1288-1319	b 3		

La raie 1633 correspond à la double liaison éthylénique et la raie 1690 au carbonyle cétonique: toutes deux sont abaissées par le fait que ces doubles liaisons sont conjuguées. Au carbonyle de la fonction ester acétique correspond la raie 1738.

Indice d'ester. — La saponification est effectuée en solution environ 0,2 normale par de la potasse alcoolique en excès. Le temps de demi-réaction, à la température ordinaire, est de 3 minutes environ. La potasse en excès est titrée au bout de 3 heures.

Nombre de mol-g de potasse neutralisées par 1.000 g d'ester:

Calculé 6,41 Trouvé 6,47.

b) *Acétate d'hexanol-2 one-3.* — Ce corps a été obtenu par hydrogénation catalytique de l'acétate d'hexénolone. On a utilisé le platine d'Adams comme catalyseur et comme solvant de l'acide acétique. On obtient un produit bouillant à 85°-86° sous 14 mm.

 $n_D^{20} = 1,4190$ $d_4^{20} = 0,9780$

Spectre Raman:

302	an 1	943	d 1	1406	an 2
378	an 2	1041	d 2	1451	an 5
643	d 1	1126	d 0	1724	d 4
866	an 2	1153	d 0	1737	d 2
893	an 2	1378	d 1		

Les raies 1724 et 1737, la première relative à la fonction cétone, la seconde à la fonction ester sont presque confondues.

Oxydation par le tétraacétate de plomb. — Après saponification par la potasse alcoolique, l'oxydation de l'hexanol-2 one-3 par la tétraacétate de plomb en milieu benzénique a donné de l'acétaldéhyde qui fut identifiée par sa diméthyl-2,4-phénylhydrazone (fondant à 167°). Ceci démontre d'une part la position de la fonction alcool et confirme, d'autre part, que l'on a bien affaire à un alcool α -cétonique.

(II) Étude du diméthyl-2.5 hexène-3 diol-2.6.

a) *Acétate de diméthyl-2.5 hexène-4 ol-2 one-3.* — On opère comme dans le cas de l'hexinediol en employant pour une molécule de glycol deux molécules d'anhydride acétique et 10 g d'acétate mercurique. Dans la première distillation, la fraction bouillant entre 90° et 110° sous 14 mm est isolée et filtrée. Par une nouvelle rectification sous pression réduite on obtient avec un rendement de 45 0/0 l'acétate brut passant entre 100° et 103° sous 14 mm.

L'acétate brut, après cristallisation à 0°, est essoré, puis recristallisé dans l'éther de pétrole. On peut obtenir ainsi de belles aiguilles prismatiques atteignant 2 cm de long et fondant à 31°.

*Analyse:*Calculé ($C_{10}H_{18}O_2$) H = 8,70; C 65,21 Trouvé H = 8,74; 8,87; C = 65,08; 65,07.

Spectre Raman:

305	d 1	912	d 0	1356	d 2
338	d 1	941	d 0	1381	an 3
370	an 1	963	d 0	1446	d 4
391	an 1	1044	d 0	1625	d 6
470	an 2	1071	d 1	1696	an 2
578	n 2	1104	an 2	1737	an 1
727	d 1	1150	d 0		
833	an 2	1205	d 0		

La raie 1625 correspond à la double liaison éthylénique, la raie 1696, à la liaison C = O cétonique: toutes deux sont abaissées par conjugaison. La raie 1737 est due à la liaison C = O de la fonction ester.

Indice d'ester. — Le nombre de mol-g de potasse neutralisées par 1.000 g d'ester a été mesuré comme il a été indiqué précédemment dans le chapitre (I):

Calculé 5,44 Trouvé 5,47.

Indice de brome. — Le nombre de mol-g de brome fixées par 1.000 g de produit a été déterminé par action du mélange bromure-bromate à 0° en milieu acide :

Calculé 5,44 Trouvé 5,80; 5,72.

Ozonolyse. — Dans l'eau de destruction de l'ozonide nous avons caractérisé de l'acétone par sa semicarbazone (fondant à 179°) et par sa dinitro-2.4-phénylhydrazone (fondant à 126°). Ce résultat ne laisse aucun doute sur la position de la double liaison éthylénique.

b) *Diméthyl-2.5-hexène-4 ol-2 one-3.* — L'acétate précédent a été traité par la potasse alcoolique à la température ordinaire. Au bout de 12 heures l'excès d'alcali est neutralisé par un courant de gaz carbonique. L'alcool est évacué au bain-marie, puis l'acylone est extraite à l'éther.

Le produit obtenu correspond bien à celui décrit par Krestinsky (1).

$Eb_{11} = 81^{\circ}$ $n_D^{20} = 1,461$

Spectre Raman :

260	d 2	835	n 3	1198	d 1
327	d 1	928	d 1	1354	d 3
379	d 1	970	d 2	1382	an 5
474	d 2	1042	d 1	1445	an 6
604	an 1	1075	n 2	1600-1634	b 10
622	an 2	1104	an 3	1680	d 2
732	d 1	1166	d 2		

c) *Acétate de diméthyl-2.5 hexanol-2 one-3.* — L'acétate de diméthylhexénolone en solution dans l'alcool a été hydrogéné en présence de palladium d'Adams. On fixe deux H par molécule et l'on obtient l'acétate de diméthyl-2.5 hexanol-2 one-3, bouillant à 93° sous 16 mm.

Spectre Raman :

296	d 2	846	an 2	1294	an 2
335	n 2	940	d 1	1334	an 2
371	n 2	958	d 1	1406	d 0
627	an 0	972	d 0	1452	an 5
649	an 1	1097	d 1	1718	an 2
667	an 1	1171	an 2	1737	an 1
776	d 1	1202	an 2		
832	n 3	1230	d 2		

Nombre de mol-g de potasse neutralisées par 1.000 g d'ester (voir ch. I).

Calculé 5,38 Trouvé 5,40

d) *Diméthyl-2.5 hexanol-2 one-3.* — En hydrogénant l'acétate de diméthylhexénolone en milieu alcalin (potasse alcoolique) en présence de nickel de Raney, on obtient la diméthyl-2.5 hexanol-2 one-3, bouillant à 72°-73° sous 16 mm.

$n_D^{20} = 1,423$ $d_4^{20} = 0,908$

Ce produit s'identifie bien avec celui décrit par Favorsky (4) et par Krestinsky (1).

Spectre Raman :

241-264	b 1	849	n 2	1293	d 0
299-314	b 1	929	d 2	1333	n 2
355	d 1	950-973	b 3	1359	d 1
376	d 1	1093	d 1	1406	d 1
431	d 0	1135	d 2	1447	n 6
776	n 2	1171	an 3	1463	n 6
833	n 3	1223	d 2	1710	n 8

(III) *Étude du diméthyl-3.6 oclène-4 diol-3.6.*

a) *Acétate de diméthyl-3.6 octène-5 ol-3 one-4.* — Ici encore le procédé est le même que celui employé dans le cas de l'hexinediol. L'acétate a été purifié par distillation fractionnée. On obtient, avec un rendement d'environ 30 0/0 l'acétate de diméthyl-3.6 octène-5 ol-3 one-4 bouillant à 122°-123° sous 16 mm.

$n_D^{20} = 1,4570$ $d_4^{20} = 0,974$

Analyse :

Calculé ($C_{12}H_{22}O_2$) : H 9,43; C 67,92 Trouvé : H 9,55; C 67,77.

Spectre Raman :

951	d 0	1248	d 1	1622	n 8
987-1016	b 1	1316	d 0	1692	ao 2
1076	d 1	1373	an 1	1737	d 0
1111	d 1	1447	an 4		

Nombre de mol-g de potasse neutralisées par 1.000 g d'ester (mode opératoire : ch. I).

Calculé 4,72 : Trouvé 4,88.

Nombre de mol-g de brome fixées par 1.000 g de produit (mode opératoire : ch. II).

Calculé 4,72 : Trouvé 4,95.

b) *Acétate de diméthyl-3.6 octanol-3 one-4*. — L'acétate précédent a été hydrogéné en solution dans l'acide acétique en présence de platine d'Adams. On fixe aisément une molécule d'hydrogène par molécule d'acétate, et l'on obtient l'acétate de cétol saturé. L'acétate de diméthyl-3.6 octanol-3 one-4 bout à 116°-117° sous 16 mm. Son indice est : $n_D^{20} = 1,4362$.

Analyse :

Calculé ($C_{12}H_{22}O_2$) H 10,28; C 67,29 Trouvé H 10,29; C 66,92.

Oxydation par le tétracétate de plomb. — Pour caractériser la fonction alcool α -cétone, nous avons utilisé le tétracétate de plomb en solution benzénique. La molécule est coupée entre les deux fonctions selon l'équation :



On commence par saponifier à froid 6 g d'ester par la potasse alcoolique. On neutralise par de l'acide sulfurique. L'alcool est évacué sous vide à 50°, et le cétol repris par 25 cm³ de benzène. La solution benzénique est séchée sur chlorure de calcium.

Le tétracétate de plomb (15 g) est ajouté à 75 cm³ de benzène sec. On agite énergiquement, puis la solution de cétol est additionnée. On abandonne le mélange 2 jours, en l'agitant de temps en temps.

La solution benzénique est agitée avec du carbonate de sodium en solution dans l'eau. On filtre. La couche aqueuse est isolée, acidifiée, extraite à l'éther. Les acides ainsi isolés sont fractionnés. A côté de l'acide acétique provenant du tétracétate, nous avons caractérisé de l'acide méthylvalérianique. Cet acide a en effet été identifié avec un échantillon préparé selon *Organic Syntheses* (5). Nous avons préparé leurs esters de parabromobenzoylméthyle (ester de parabromophénacyle). Les deux esters se sont révélés identiques : ils fondent à 38°.

La solution benzénique, après lavage à la soude fut lavée au bisulfite. La décomposition de la solution bisulfite nous a fourni de la méthyléthylcétone que nous avons caractérisée par sa dinitro-2.4 phénylhydrazone fondant à 110°.

Abréviations utilisées dans les spectres Raman :

d raie diffuse;

an raie assez nette;

n raie nette;

b bande (on donne les nombres d'ondes extrêmes).

Le nombre qui suit la ou les lettres indique approximativement l'intensité relative de la raie. Les raies faibles, d'un pointé incertain, sont marquées 0.

(1) KRESTINSKY, *Cent. B*, 1933 (1), p. 1926. — (2) KRESTINSKY, *Cent. B*, 1937 (1), p. 4628. — (3) DUPONT, *Ann. Chim.* (8), 1913, 80, 535. — (4) FAVORSKY, *Cent. B*, 1913 (1), p. 1010. — (5) *Organic syntheses*, t. 11, p. 76.

**N° 66. — Sur le dosage du camphène dans les mélanges avec le pinène ;
par M^{lle} Odette MARIE et MM. G. DUPONT et R. DULOU (17.11.43).**

Les auteurs ont en vue l'étude précise des mélanges ne contenant que des pinènes et du camphène. Il est d'ailleurs généralement loisible d'obtenir ces mélanges par une bonne rectification à partir de mélanges plus complexes.

Les méthodes classiques de dosage du camphène dans de tels mélanges ne sont ni sûres ni fidèles. Les auteurs ont donc étudié des méthodes utilisant des réactifs des pinènes. Deux de celles-ci leur ont donné des résultats satisfaisants.

La première, la plus précise, utilise l'anhydride sélénieux qui réagit sur les pinènes et est sans action sur le camphène dans les conditions précisées par les auteurs. De la quantité d'anhydride sélénieux utilisé dans ces conditions il est donc possible de déduire la proportion de pinène du mélange.

La seconde méthode, un peu moins précise, est, en revanche, beaucoup plus rapide et peut-être avantageusement utilisée pour contrôler l'évolution d'une réaction au laboratoire ou dans l'industrie; elle consiste à déterminer l'échauffement du mélange, en solution acétique, sous l'action d'une faible proportion d'acide sulfurique. Cet échauffement est, dans des conditions données, une fonction linéaire de la proportion du pinène dans le mélange.

Les diverses méthodes de préparation du camphène conduisent à des mélanges souvent complexes dans lesquels le dosage du camphène présente d'assez grosses difficultés.

Par exemple la méthode qui consiste à isomériser le pinène à l'aide de terres activées et qui fait l'objet d'une précédente communication (1) fournit des mélanges contenant, à côté du camphène, des pinènes non transformés, du cymène, du limonène et d'autres terpènes monocycliques. Par une bonne rectification il est possible de séparer assez bien la masse obtenue en deux fractions, l'une comportant le mélange de pinènes et de camphène, l'autre le cymène et les terpènes monocycliques. La spectrographie Raman permet d'autre part de contrôler l'absence dans la première de ces fractions de tout autre constituant que les pinènes et le camphène. Mais ces carbures ont des points d'ébullition beaucoup trop voisins pour qu'il soit possible de les séparer, du moins dans un but analytique.

La présente note a en vue la recherche des moyens de doser le camphène dans un tel mélange.

On trouvera dans un travail de Brus et Vebra (2) une étude des méthodes signalées dans la littérature chimique et utilisant des réactifs du camphène. Aucune de ces méthodes n'est sûre dans le cas étudié ici. En effet, dans la plupart de ces procédés, le réactif employé ne réagit pas seulement sur le camphène mais attaque également, plus ou moins complètement, le pinène. C'est en particulier le cas des méthodes utilisant l'action de l'acétate mercurique en solution acétique (Balbiano (3), l'acide perbenzoïque (Prilesjaieff (4), le mélange d'acide formique et d'acide orthophosphorique (Brus et Vebra) (2), le mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique de Bertram et Walbaum (5) (1).

Au contraire, le camphène se montrant généralement beaucoup moins réactif que le pinène, nous avons été conduits à rechercher des méthodes utilisant des réactifs des pinènes n'agissant pas sur le camphène. Deux d'entre ces méthodes nous ont paru être d'un emploi particulièrement avantageux.

La première utilise l'action sur le pinène de l'oxyde de sélénium, la deuxième le dégagement de chaleur produit par la polymérisation du pinène en présence d'acide sulfurique. La première méthode, d'un emploi assez délicat, conduit à des résultats plus précis que la deuxième mais cette dernière permet un dosage extrêmement rapide qui rend aisé le contrôle en cours d'essai ou de fabrication.

I. — Méthode par l'oxyde sélénieux.

On sait, d'une manière générale, que l'anhydride sélénieux en solution dans l'alcool absolu oxyde les atomes de carbone situés en α d'une double liaison, quand ceux-ci sont primaires ou secondaires (6). Le pinène conduit ainsi au myrténol et au myrténal (7). Par contre, si l'on se place dans des conditions convenables, le camphène, qui ne possède en α de la double liaison que des carbones tertiaires ou quaternaires, ne sera pas attaqué.

Une série d'essais a montré que l'on atteint le résultat cherché en utilisant l'anhydride sélénieux en solution dans l'alcool absolu, à la température d'ébullition de ce solvant.

Dans la pratique nous avons opéré comme suit : 5 g de carbure à essayer étaient dissous dans 200 cm³ d'alcool absolu contenant 4 g de SeO₂ (3 fois la quantité théorique). On porte le mélange à l'ébullition au réfrigérant à reflux. En 6 h la réaction est pratiquement terminée.

Le dosage de SeO_2 restant a été fait par la méthode de Norris et Fay (8) modifiée par Coleman et Mac Crosky (9). On utilise la réaction :



10 cm³ de la solution à traiter sont additionnés de 5 cm³ d'acide chlorhydrique pur, de 50 cm³ d'eau et de quelques gouttes d'empois d'amidon. On ajoute un excès d'une solution N/10 d'hyposulfite et titre en retour l'excès par une solution d'iode N/10.

En comparant les masses de SeO_2 consommées, d'une part avec du pinène pur, d'autre part avec des mélanges connus de pinène et de camphène, on constate que les proportions de camphène calculées ainsi ne diffèrent pas des proportions réelles de plus de 3 0/0 environ. Les dosages sont particulièrement précis pour les faibles teneurs en camphène.

Cette méthode de dosage paraît généralisable dans tous les cas où le pinène est mélangé à un carbure résistant à l'action de SeO_2 . Les résultats seraient donc faussés, quant à la teneur en camphène, si un constituant de cette nature se trouvait présent à côté de lui dans le mélange.

L'application de cette méthode nécessite donc une très bonne séparation préalable par rectification du mélange à étudier, et un contrôle de sa pureté qui peut être fait, par exemple, à l'aide des spectres Raman.

II. — Méthode thermosulfurique.

La méthode précédente est précise mais longue. Pour l'étude rapide de la composition des mélanges et particulièrement pour le contrôle de fabrication, on peut avantageusement utiliser un procédé thermosulfurique dérivant de celui que l'on emploie dans l'étude des corps gras (essai Maumené).

Ce procédé utilise, on le sait, le dégagement de chaleur provoqué par l'action de l'acide sulfurique sur un constituant d'un mélange. Les pinènes se polymérisent rapidement en présence d'acide sulfurique avec un gros dégagement de chaleur. Le procédé doit donc être applicable à leurs mélanges. Pour obtenir toutefois des résultats comparables, on a avantage à opérer en milieu homogène en utilisant un solvant convenable. C'est l'acide acétique qui nous a donné les meilleurs résultats.

On opère, par exemple, comme suit :

Dans un petit vase de Dewar, on mélange 10 cm³ d'acide acétique pur et 0,5 cm³ d'acide sulfurique à 66° Bé. Après avoir noté la température T_0 d'équilibre, on ajoute 10 cm³ de mélange à étudier. On suit l'élévation de température, et l'on note le maximum T . Pour un appareil donné, l'élévation de température $T - T_0$ varie à peu près linéairement avec la proportion de pinène dans le mélange.

L'appareil étant donc étalonné à l'aide de mélanges connus, il est possible de déterminer la composition d'un mélange très rapidement et avec une précision assez satisfaisante (écarts possibles d'environ 5 0/0).

(1) G. DUPONT, R. DULOU et G. THUET, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 891. — (2) G. BRUS et VEBRA, *Bull. Inst. du Pin*, 1936, p. 69. — (3) BALBIANO, *Ber. D. Chem. Ges.*, 1915, 48, 394. — (4) PRILESJAIEFF, *D. Chem. Ges.*, 1909, 42, 4811. — (5) BERTRAM et WALBAUM, *J. f. Prakt. Chem.*, 1894, 49 1. — (6) A. GUILLEMONAT *Thèse*, Paris, 1938. — (7) G. DUPONT, W. ZACKAREWICZ et R. DULOU, *C. R.*, 1934, 198, 1699. — (8) NORRIS et FAY, *Am. Chem. Journ.*, 1896, 13, 705. — (9) COLEMAN et MAC CROSKY, *Ind. Eng. Chem. (An Ed.)*, 1937, 9, 431.

(Laboratoire de Chimie,
École Normale supérieure, Paris.)

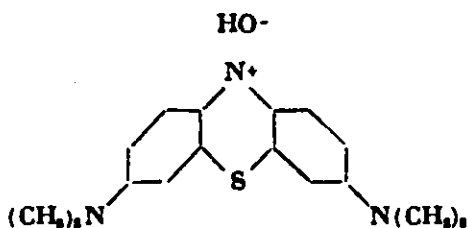
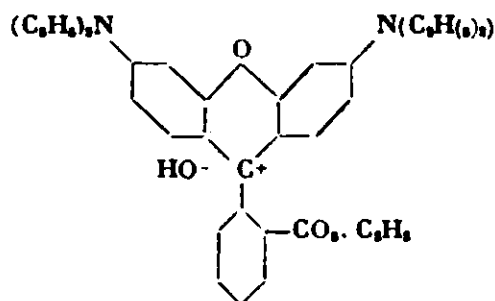
N° 67. — L'électrochimie des sels complexes de carbénium. III. A propos du chlorure de tri-biphényl-carbénium : remarques sur la dissociation électrolytique partielle et l'isomérisation de valence; par P. RUMPF (12.11.43).

Pour les carbinols halochromes très faiblement basiques, l'étude des équilibres qui déterminent la concentration des ions colorés doit tenir compte de la dissociation électrolytique incomplète et de l'isomérisation de valence de certains sels de carbénium. Une expression générale et rigoureuse du rapport [Formes colorées]/[Formes incolores] met en relief les influences exercées par la constitution moléculaire et par le milieu physicochimique. Examen de quelques cas particuliers : pararosanine, triphénylcarbinol non substitué, tri-biphényl-carbinol...

Salification, ionisation et couleur. — Dans la deuxième partie de cette suite de travaux (1), comme dans les recherches antérieures sur la réaction de Schiff (2),

j'ai montré que l'interprétation des faits observés conduit à admettre un parallélisme entre la couleur d'une part, la salification de la fonction carbinol et l'ionisation du sel de carbénium formé, d'autre part. Cependant, à maintes reprises (2, p. 411-412) (3) (4) (1), j'ai jugé utile d'insister sur le fait qu'indépendamment de toute hypothèse relative à la mésomérie des ions complexes, l'ensemble de nos connaissances actuelles prouve que ce n'est pas l'addition d'une molécule d'acide au carbinol, ni même, à proprement parler, l'ionisation, mais le *passage du carbone central à l'état ionogène tricoordiné* qui détermine l'apparition de bandes dans le spectre visible.

Les divers points de vue coïncident *en solution*, si le sel de carbénium est entièrement dissocié et si la base se trouve exclusivement à l'état de carbinol incolore et non ionogène. On constate presque toujours qu'il en est bien ainsi, lorsqu'on étudie les équilibres où interviennent des colorants du groupe du triphénylméthane, polyaminés en *para* ou polyméthoxylés. Par contre, le cas des carbinols halochromes faiblement basiques ne satisfait pas à la première des deux conditions précédentes: les phénomènes se présentent alors sous un aspect plus complexe, ce qui explique certaines divergences entre les résultats des auteurs qui ont tenté de classer les alcools aromatiques tertiaires par ordre de basicité. Nous connaissons enfin quelques bases carbénium très fortes qui sont, même à l'état solide, ionogènes et colorées comme les sels correspondants: citons, par exemple, cet hydroxyde de carbénium, d'un rouge bleuté intense, que l'on obtient par action de l'oxyde d'argent, fraîchement précipité, sur la rhodamine 3B. et qui est tout-à-fait comparable (5) à la base thiazénium du bleu de méthylène (6) (7, p. 315).



Il convenait donc de mettre au point une méthode simple, permettant de traiter, en toute rigueur, le problème de l'apparition des formes colorées. Tel est le but du présent travail.

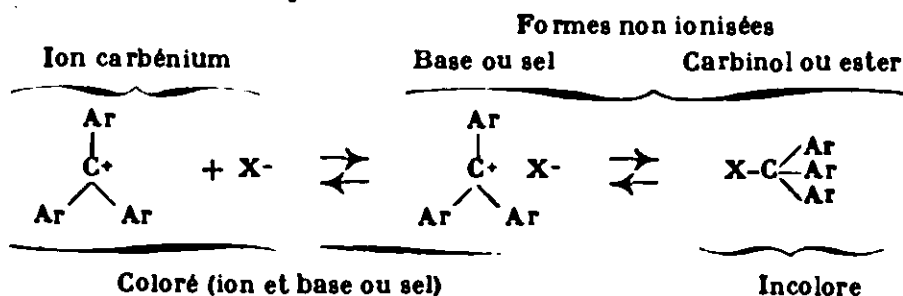
Action des alcalis sur les colorants polyaminés du groupe du triphénylméthane. — Hantzsch et Osswald ont observé, en 1900 (7), que l'addition d'un alcali à la solution aqueuse conductrice de fuchsine, de vert brillant ou de violet cristallisé n'entraîne pas une disparition immédiate de la couleur et de la conductibilité électrique. J'ai vérifié, par titrage électrométrique (2), que l'on a affaire tout d'abord à une base très forte, même dans le cas d'un colorant, tel que le vert malachite, qui ne peut fournir de « base imine », faute d'hydrogène libre à l'azote. Le spectre visible est alors identique à celui de la solution saline. Peu à peu, la conductibilité et le pH diminuent; le liquide se décolore et fournit, suivant la concentration, une solution homogène ou un précipité du carbinol dans son eau-mère.

La théorie électrochimique rend aisément compte de ce phénomène: la base primaire et le sel sont, tous deux, des électrolytes presque intégralement dissociés en solution aqueuse ou alcoolique; leur spectre commun est celui du cation carbénium. Mais l'hydroxyde de triarylcabénium est instable à la température ambiante, en l'absence de rayonnement ultraviolet: il est bientôt remplacé par le carbinol qui n'absorbe pas sélectivement dans le visible, tandis que le carbone central passe de la coordinence 3 à la coordinence 4. Cette hypothèse d'une *isomérisation de valence* suffit pour rendre compte de tous les faits expérimentaux. L'existence, en milieu aqueux ou alcoolique, de la base forte, à la fois colorée, beaucoup plus soluble que le carbinol et conductrice, constitue un argument crucial en faveur du parallélisme entre la couleur et l'état ionogène.

Ainsi, pour les dérivés polyaminés, la transformation *base* $\rightarrow$ *carbinol* s'effectue lentement; c'est néanmoins la concentration de ce dernier qui l'emporte, une fois l'équilibre établi. Cependant, si on substitue, à l'hydroxyle de la rosaniline, un chlore plus électronégatif, la forme saline prédomine de beaucoup, par rapport à la forme ester. Signalons dès maintenant qu'il en est tout autrement du triphénylcarbinol: contrairement aux cristaux de fuchsine, ceux de triphénylchlorométhane absorbent seulement dans l'ultraviolet et sont solubles dans les liquides non ionisants. Le triphénylchlorométhane n'est pas un électrolyte.

Expressions générales des rapports $Y \equiv [\text{Formes colorées}]/[\text{Formes incolores}]$ et

$I_{C^+} \equiv [\text{Ion carbénium}]/[\text{Colorant non ionisé}]$. — En désignant par X^- un anion quelconque, nous avons les équilibres :



Soient $[C^+]$, l'activité de l'ion coloré; $[C^+X^-]$, celle de la molécule ionogène colorée; $[CX]$, celle du carbinol ($X \equiv OH$) ou de l'ester ($X \equiv Cl$, par exemple); K_X , la constante de dissociation $\frac{[C^+].[X^-]}{[C^+X^-]}$; V_X , la constante d'isomérisation de valence $\frac{[C^+X^-]}{[CX]}$.

On a, par définition :

$$[C^+X^-] = \frac{[C^+].[X^-]}{K_X} \quad \text{et} \quad [CX] = \frac{[C^+].[X^-]}{K_X \cdot V_X}$$

Pour $X \equiv OH$,

$$Y = \frac{[C^+] + [C^+OH^-]}{[COH]} = \frac{1 + \frac{[HO^-]}{K_{OH}}}{\frac{[HO^-]}{K_{OH} \cdot V_{OH}}}$$

Or $[HO^-] = \frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{[H^+]}$, à 25°, si on pose $[H_2O] = 1$ pour l'eau pure et les solutions aqueuses étendues. D'où :

$$Y = \frac{1 + \frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{[H^+] \cdot K_{OH}}}{\frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{[H^+] \cdot K_{OH} \cdot V_{OH}}}$$

Mais l'hydroxyle n'est pas le seul anion qui puisse s'unir lentement au carbone central, par une covalence, et fournir un complexe tétracoordiné incolore. Hantzsch et Osswald (7) ont déjà mis en évidence l'analogie entre l'action d'un sulfite ou d'un cyanure alcalin et celle de la soude sur les colorants du groupe du triphénylméthane. L'étude de la réaction de Schiff (2) a fourni l'occasion de souligner que, lorsque la solution de fuchsine renferme divers ion X^- faiblement électronégatifs, tels que CH_3O^- , $C_2H_5O^-$, H_2N^- , CN^- , $(SO_3)^-$..., chacun d'entre eux peut jouer le même rôle que HO^- . A chacun de ces anions correspond donc une constante de dissociation « basique » K_X et un rapport d'isomérisation de valence V_X . Donc :

$$Y \equiv \frac{\text{Somme des activités des formes colorées}}{\text{Somme des activités des formes incolores}} = \frac{1 + \sum \frac{[X^-]}{K_X}}{\sum \frac{[X^-]}{K_X \cdot V_X}} \quad (I)$$

Si le colorant est étudié en solution très diluée, ce qui est presque toujours le cas, il est légitime d'admettre que les coefficients d'activité de ses diverses formes sont approximativement égaux à l'unité : Y représente alors le rapport de la somme des concentrations des formes colorées, à la somme des concentrations des formes incolores. L'ion libre C^+ et les divers ions liés C^+X^- ayant même spectre visible, on peut facilement, dans ces conditions, évaluer Y par une étude quantitative de l'absorption et identifier le résultat obtenu avec l'expression précédente.

Le milieu et l'anion sont très souvent caractérisés par une relation du type $[X^-].[H^+] = K_{XH} \cdot [XH]$, permettant, comme pour l'hydroxyle, d'introduire $[H^+]$ dans les termes correspondant à X (voir 2, p. 389 et 423).

De même,

$$I_{C^+} \equiv \frac{\text{Activité des ions carbénium}}{\text{Somme des activités des formes non ionisées}} = \frac{1}{\sum \frac{[X^-]}{K_X} + \sum \frac{[X^-]}{K_X \cdot V_X}} \quad (II)$$

Cas particuliers.

a) Saturation d'une solution de pararosaniline par un acide fort (HCl).

$$Y = \frac{1 + \frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{[H^+] \cdot K_{OH}} + \frac{[Cl^-]}{K_{Cl}}}{\frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{[H^+] \cdot K_{OH} \cdot V_{OH}} + \frac{[Cl^-]}{K_{Cl} \cdot V_{Cl}}}$$

En solution aqueuse diluée, la pararosaniline et l'acide chlorhydrique subissent une dissociation électrolytique pratiquement totale: $[Cl^-]$ ne varie pas avec $[H^+]$; K_{Cl} est très grand. Cette dernière condition permet de négliger $\frac{[Cl^-]}{K_{Cl}}$ et *a fortiori*

de ne pas tenir compte de $\frac{[Cl^-]}{K_{Cl} \cdot V_{Cl}}$, le colorant étant ionogène même à l'état solide. L'ion chlore n'intervient donc pas. Il reste les termes relatifs à l'hydroxyle et Y peut s'écrire :

$$\frac{K_{OH} \cdot V_{OH} \cdot [H^+]}{10^{-14} \cdot [H_2O]} + V_{OH}$$

Mais la pararosaniline est presque incolore et insoluble dans les solvants ionisants : elle est donc constituée par le carbinol $(H_2N-C_6H_4)_3C-OH$, en équilibre avec un pourcentage infime de forme ionogène. D'où la possibilité de négliger V_{OH} . A ce faible terme constant près, on retrouve l'équation générale du titrage d'une base faible par un acide fort (I, mémoire II, relation II), la constante de dissociation étant exprimée par le produit $K_{OH} \cdot V_{OH}$.

Dans ce cas, $Y \neq 1$. Le point de demi-décoloration coïncide avec le milieu du titrage, ce qui justifie les approximations des travaux antérieurs (2) (1).

Si, au contraire, on traite rapidement la solution du colorant par de la soude, l'équilibre entre la base et le carbinol n'a pas le temps de s'établir en faveur de ce dernier. Tout se passe comme si l'on avait affaire à la rhodamine 3B pour laquelle V_{OH} est infini : la solution alcaline est initialement aussi absorbante que le sel.

La relation (I) permet d'aborder l'étude de l'influence des sels neutres M_nX_n qui font reculer l'ionisation des molécules salines, mais augmentent Y , si V_X est suffisamment grand pour que le terme du dénominateur correspondant à l'anion X^- soit négligeable. C'est ce qui paraît avoir lieu avec le vert malachite (8).

Un changement de température modifie à la fois K_X et V_X , dans une mesure variable avec les énergies de liaison des ions et d'isomérisation de valence, conformément à la relation classique $d(\log. k)/dT = -W/RT^2$. Ainsi, à la température de l'air liquide, les cristaux de fuchsine restent colorés, mais $K_{OC_6H_5}$ atteint une valeur si faible qu'en solution alcoolique, l'intensité de la coloration subit une diminution très visible (9).

Notons enfin l'action particulièrement intéressante du rayonnement ultra-violet qui déplace l'équilibre en augmentant considérablement V et par suite la basicité apparente du carbinol (voir, par exemple, 8).

b) *Triphénylcarbinol*, *α -naphthyl-phényl-*p*-tolylcarbinol* et *p -anisyl- α -naphthyl-phénylcarbinol*. — Pour le triphénylcarbinol, non seulement V_{OH} est très petit, mais aussi V_{Cl} : j'ai déjà fait remarquer que le triphénylchlorométhane est incolore. La forme saline ne l'emporte sur la forme ester que si l'anion présente un caractère électro-négatif très accentué (comme HSO_4^- , ClO_4^- ou l'ion complexe que renferme la solution de triphénylchlorométhane dans l'anhydride sulfureux liquide).

L'influence de la température est illustrée par la transformation réversible de l' α -naphthyl-phényl-*p*-tolyl-chlorométhane dans le chlorobenzène (10) : solution incolore à froid, violette au voisinage de l'ébullition.

Particulièrement manifeste est l'action du solvant. Diltney (10) signale, par exemple, que le *p*-anisyl- α -naphthyl-phénylchlorométhane possède une masse moléculaire normale en solution incolore dans l'éther ($\epsilon \neq 4,3$) ou le benzène ($\epsilon \neq 2,3$), mais se présente sous l'aspect d'un électrolyte rouge foncé dans l'acide ou l'anhydride acétique ($\epsilon \neq 18$) ainsi que dans le tétrachloréthane. Un accroissement de la constante diélectrique du milieu ϵ provoque ici, comme dans beaucoup d'autres cas, l'apparition de la forme saline colorée, en favorisant la dissociation électrolytique : K augmente, conformément à la règle de J. J. Thomson et W. Nernst. P. Walden (11) a montré en effet que, pour un sel binaire typique, à des concentrations extrêmement faibles dans divers liquides ionisants (si on désigne par α le degré de dissociation et par V_m la dilution), la constante de dissociation $K \equiv \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V_m} = (0,0054 \cdot \epsilon)^2$. Et par ailleurs, même s'ils n'entraî-

nent pas la formation d'ions complexes stables et fortement électronégatifs, les phénomènes de solvatation, d'association des ions avec les molécules polaires du milieu, peuvent encore accentuer l'effet purement électrostatique.

c) *Tri-biphényl-carbinol*. — Ces derniers exemples permettent d'interpréter l'ensemble des observations effectuées par Morton et Mc Kenney (12) sur les tri-biphényl- et triphénylcarbinol.

A l'état solide, le perchlorate et le sulfate de tri-biphényl-carbinol sont colorés et le chlorure, incolore. Dans l'acide acétique rigoureusement sec, ce dernier sel est partiellement dissocié dès la température ambiante, comme l'indique une coloration d'intensité moyenne, alors que le carbinol en solution acétique pure donne à froid l'ester incolore et, seulement à chaud, de l'acétate de tri-biphényl-carbénium rouge. L'anion nitrate, moins électropositif que l'anion perchlorate, paraît fournir un sel déjà hydrolysé par de petites traces d'eau. Comme dans bien des cas analogues, l'apparition de la couleur accompagne souvent ici la dissolution dans un liquide ionisant; elle est d'autant plus difficile que X est moins électro-négatif et qu'on travaille à une température plus basse, en d'autres termes, que V_X et K_X sont plus petits.

Les résultats d'électrolyses s'expliquent par de simples déplacements d'équilibre, sans qu'il soit nécessaire d'admettre la formation de complexes colorés à partir du cation carbénium et de certaines molécules du milieu, hypothèse contredite par l'identité des spectres d'absorption, quelles que soient les conditions expérimentales (maximum d'absorption à 0,542 μ).

En solution *très diluée* dans le nitrobenzène *humide*, le perchlorate de carbénium subit une hydrolyse totale en carbinol incolore; l'électrolyse entraîne l'acide fort au voisinage de l'anode; l'augmentation d'acidité qui en résulte fait rétrograder la dissociation de l'eau et diminue par conséquent l'activité de l'hydroxyle, ce qui détermine la disparition du carbinol au profit du perchlorate coloré. En solution *plus concentrée*, dans le nitrométhane ou dans le nitrobenzène humides, l'hydrolyse est limitée, non seulement par la disparition des molécules d'eau qui prennent part à la réaction, mais aussi par la concentration de l'acide perchlorique, sulfurique, nitrique ou chlorhydrique, obtenu à partir du sel de carbénium lui-même; elle ne peut être totale qu'au voisinage de la cathode, lorsque la majeure partie de l'acide minéral a été éliminée par transport de l'ion fortement électronégatif vers l'anode. On conçoit que, si un excès d'acide est nécessaire pour maintenir un peu du colorant à l'état de sel, les ions carbénium, rassemblés près de l'électrode négative, puissent réagir sur les traces d'eau, avec formation intégrale de carbinol, avant que tous les ions identiques aient migré hors de l'autre compartiment électrolytique où la persistance de la forme saline est favorisée par un accroissement de la concentration en acide minéral. C'est ce que montre effectivement la possibilité d'isolement de quantités importantes de carbinol dans la région cathodique incolore.

Mêmes résultats à froid, en milieu acétique où une acétolyse peut s'ajouter à l'action de l'hydroxyle: elle détermine la formation d'ester et non d'acétate de tri-biphényl-carbénium, comme le prouve l'absence de coloration des solutions du carbinol pur dans l'acide organique rigoureusement sec.

On n'observe *pas de réduction* au cours de l'électrolyse, à cause de la grande stabilité des carbinols aromatiques. Ces derniers sont, en effet, beaucoup plus difficiles à transformer en triarylméthanés que les colorants correspondants porteurs d'auxochromes en *para*. C'est au contraire ce phénomène, accompagnant la décharge de l'ion transporté sur la cathode, qui détermine le comportement électrolytique du violet cristallisé: le sel diméthylaminé sur les trois noyaux fournit sans peine un leucodérivé et correspond à une base carbinol très forte.

L'expression de Y permettrait de traiter quantitativement les divers cas qui viennent d'être considérés. En milieu acétique:

$$Y = \frac{1 + \frac{10^{-16} \cdot [H_2O]}{[H^+] \cdot K_{OH}} + \frac{10^{-9} \cdot [CH_3 \cdot CO_2H]}{[H^+] \cdot K_{CH_3 \cdot CO_2H}} + \frac{[X^-]}{K_X}}{\frac{10^{-16} \cdot [H_2O]}{[H^+] \cdot K_{OH} \cdot V_{OH}} + \frac{10^{-9} \cdot [CH_3 \cdot CO_2H]}{[H^+] \cdot K_{CH_3 \cdot CO_2H} \cdot V_{CH_3 \cdot CO_2H}} + \frac{[X^-]}{K_X \cdot V_X}}$$

Le dernier terme du dénominateur s'annule quand l'anion X^- ne peut s'unir par une covalence au carbone central: V_{ClO_4} est infini, pour le perchlorate intensément coloré même à l'état solide.

Il en est tout autrement du *chlorure* dont les cristaux purs constituent une poudre incolore à la température ambiante: V_{Cl} est extrêmement petit. Les propriétés sont analogues à celles du *p*-anisyl- α -naphtyl-phénylchlorométhane: dans un solvant polaire, tel que l'acide acétique anhydre, on obtient un liquide rougeâtre, preuve d'une dissociation électrolytique appréciable due à une valeur relativement forte de K_{Cl} . Si nous saturons d'acide chlorhydrique sec, l'activité de l'ion hydro-

gène devient si grande que, même en présence de 0,1 0/0 d'eau, l'hydrolyse ne peut intervenir pour donner du carbinol, et Y se réduit à

$$\frac{1 + \frac{[Cl^-]}{K_{Cl}}}{\frac{[Cl^-]}{K_{Cl} \cdot V_{Cl}}} = V_{Cl} \left(1 + \frac{K_{Cl}}{[Cl^-]} \right) \quad (III)$$

Mais, loin de s'intensifier, la couleur s'atténue par rapport à celle de la solution acétique pure, ce qui ne peut avoir lieu qu'à la suite d'une rétrogradation de la dissociation du chlorure sous l'influence de l'excès d'anions chlore, conformément à la relation précédente.

Par ailleurs, Morton et Mc Kenney ont mis en évidence un très beau phénomène nettement réversible : l'addition d'eau à la solution acétchlorhydrique du carbinol s'accompagne de l'apparition d'une forte coloration rouge qui augmente, *sans modification du spectre*, jusqu'à ce que la concentration totale de l'eau soit environ 2,2 cm³ pour 30 de mélange. C'est seulement alors que l'hydrolyse devient assez rapide pour que l'intensité de coloration atteigne son maximum, et le carbinol précipite peu à peu. Le nitrométhane, l'acétonitrile, le formamide ont même action. Pour toute une série de composés organiques, l'effet observé est identique mais moins accentué.

En raison des faits signalés précédemment, la première explication qui se présente à l'esprit est celle d'une solvation de l'ion chlore favorisant la dissociation électrolytique du sel de carbénium. Un contrôle de cette hypothèse pourrait être fourni par des mesures directes de l'activité de l'ion dans les mélanges de solvants, plus précisément par une étude de la diminution probable de cette activité, en fonction de la concentration du produit ajouté à l'acide acétique. Mais il est certain que, dans la plupart des cas étudiés, intervient aussi et surtout le phénomène

Composés ajoutés à la solution acétique (par ordre d'efficacité décroissante). (D'après Morton et Mac Kenney.)	μ (en Debye) (*)	ϵ (vers 20° pour $\lambda \infty$) à l'état liquide (*)	Couleurs	Quantités nécessaires pour produire le maximum d'intensité de coloration (en mol. pour 1 cm ³ de solvant acide). D'après Morton et Mc Kenney (12)
Nitrométhane.....	3,18	39,4	Rouge. Très intense	0,037
Eau.....	1,9	81	Rouge. Intense.	0,005
Acétonitrile.....	3,5	38,8	"	0,019
Formamide.....	3,2	94 env.	"	0,025
Formanilide.....			Saumon. Forte.	0,0008
Acétanilide.....	4,01		"	0,0011
Urée.....			Forte. Décoloration. en 5 minutes et précipité.	0,0017
Méthanol.....	1,69	31,2	Rouge. Forte.	0,013
Éther éthylique dichloré.....	2,58		"	0,035
Amide propionique.....			Rouge. Moyenne.	0,0014
m-dinitrobenzène.....	3,8	20,6 (à 90°)	"	0,0015
Benzamide.....	3,6		"	0,0041
Acétamide.....	3,7	59,2 (à 77°)	"	0,0042
Ester acétylacétique.....		15,7	"	0,040
Diphénylamine.....			Rouge. Faible.	0,003
Éthanol.....	1,8	25,8	"	0,017
Benzophénone.....	2,95	13,3	Saumon. Faible.	0,0014
Oxyde de mésityle.....		15	Saumon → brun. Faible	0,0022
Acétaldéhyde.....	2,72	21	"	0,018
Iode (en solution acétique dil.).			Saumon. Faible	
Phénol.....	1,55	9,7 (à 48°)	} Pas de coloration.	
Iodure d'éthyle.....	1,66	7,4		
Trinitrobenzène sym.....	0,6	7,2 (à 127°)		
Benzoate d'éthyle.....	1,8	6,0		
Bromobenzène.....	1,5	5,2		
Anisol.....	1,23	4,35		
Éther diphenylique.....	1,15	3,7		
Acétone.....	2,7	21,5	?	
Nitrobenzène.....	3,9	36,5	?	

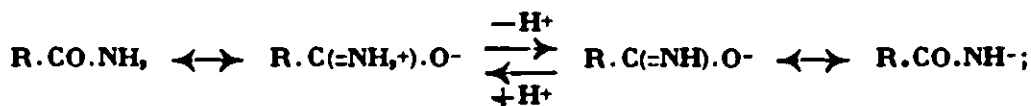
(*) Les valeurs indiquées pour μ et ϵ sont empruntées aux tables de Landolt et à l'ouvrage de Walden (11).

signalé à propos du *p*-anisyl- α -naphthyl-phénylchlorométhane : l'augmentation de K_{Cl} en fonction de l'accroissement de constante diélectrique du milieu.

A l'exception de l'acétone ($\epsilon = 21,5$) et du nitrobenzène ($\epsilon = 36,5$) dont la non influence mériterait d'être examinée de plus près, les produits ayant donné un résultat négatif présentent une constante diélectrique approximativement égale ou inférieure à celle de l'acide acétique ($\epsilon < 10$) : citons, par exemple, le tétrachlor-éthane et le phénol, l'iodure d'éthyle, l'iodobenzène, le bromobenzène, l'anisol, l'éther diphenylique, le benzoate d'éthyle, le trinitrobenzène symétrique. Par contre, tous les composés qui accentuent la coloration sont constitués par des molécules fortement polaires.

Comme le montre le tableau ci-joint, l'action la plus nette est celle des liquides ayant un pouvoir inducteur spécifique particulièrement élevé. Puis viennent des amides de très grands moments électriques, et dont on sait que les solutions renferment souvent des dipôles : même pour l'eau, l'addition d'urée augmente la constante diélectrique (13); dans le milieu saturé d'acide chlorhydrique, il est logique de supposer que les autres amides fournissent des ions amphotères complexes du type $R-CCl(O^-)-NH^+$.

L'étude expérimentale de chacun des exemples indiqués semble devoir être fort instructive. Il serait bon notamment d'effectuer des mesures directes du pouvoir inducteur des solvants mixtes, dans les nombreux cas où l'on ne peut envisager la possibilité d'une application simple de la loi des mélanges. Mais il est d'ores et déjà manifeste que, si le nitrométhane agit mieux que l'eau, c'est, pour une part, parce qu'il est possible d'introduire, sans risque d'hydrolyse, une quantité massive de ce composé à grand moment électrique. Malgré leur caractère polaire accentué, les amides augmentent un peu moins l'intensité de la coloration qui passe par un maximum pour des concentrations très faibles; cette particularité est évidemment la conséquence d'une basicité appréciable et de réactions secondaires, comme l'indiquent en particulier la décoloration et la précipitation rapides observées avec l'urée. Indépendamment de l'intervention des acides acétique et chlorhydrique, on peut avoir, par exemple, les équilibres suivants :



et des réactions telles que :



En définitive, toutes les expériences de Morton et Me Kenney confirment que la formation de complexes, à partir d'un ion carbénium tricoordonné, n'entraîne pas une augmentation de l'intensité d'absorption des radiations visibles, mais une décoloration, conformément aux idées qui sont à la base de la théorie électrochimique coordinative des colorants organiques.

- (1) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1944, 11, 293-299. — (2) P. RUMPF, *Ann. Chim.* (11), 1935, 3, 327-442. — (3) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 882-894. — (4) P. RUMPF, *Revue scientifique*, 1939, 12-20. — (5) R. WIZINGER, *Organische Farbstoffe*. Berlin et Bonn, 1933. — (6) A. BERNTHSEN, *Ann. Chem.*, 1885, 230, 144-145. — (7) A. HANTZSCH et G. OSSEWALD, *Ber.*, 1900, 33, 278-317. — (8) P. COHEN-HENRIQUEZ, *Bec. Trav. Chim., P.-B.*, 1933, 62, 995-1000. — (9) J. SCHMIDLIN, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1906, 7, 255-256. — (10) W. DILTHEY, *J. pr. Ch.* (2), 1925, 109, 273-323. — (11) P. WALDEN, *Das Leitvermögen der Lösungen*. Leipzig, 1924. T. III, p. 59-76. — (12) A. A. MORTON et L. F. MAC KENNEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 2905-2908. — (13) G. DEVOTO, *Gazz. chim. ital.*, 1930, 60, 520-530.

(Institut de Chimie de Paris.)

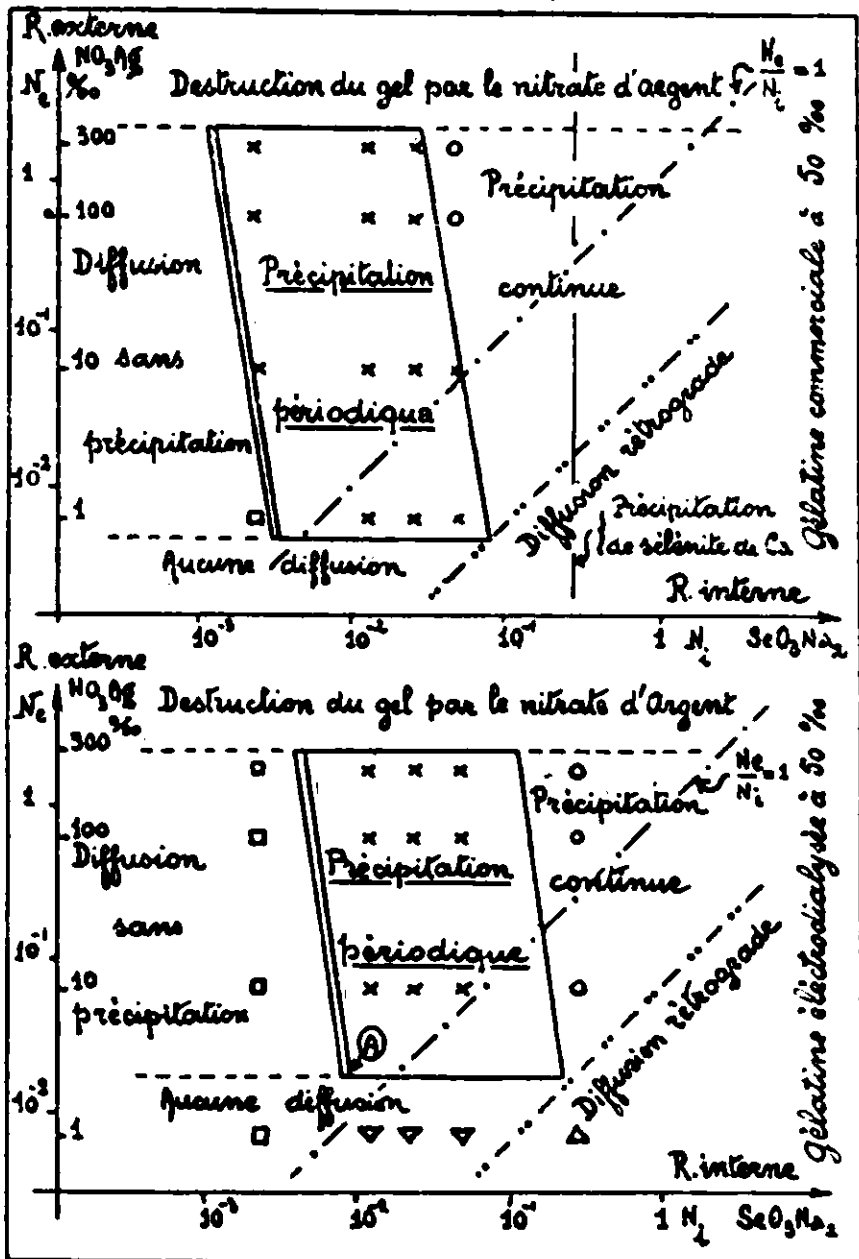
N° 68. — I. — Étude systématique des conditions de formation d'un précipité périodique; par F. J. TABOURY, P. SEIGNEUR et A. HUGON (10.9.43).

Un précipité formé par diffusion d'un réactif *externe* dans un gel contenant un réactif *interne* ne prend un caractère *périodique* qu'entre des valeurs limites des concentrations de ces deux réactifs.

La zone de précipitation périodique ainsi définie est comprise entre une zone où il y a diffusion *sans* précipitation apparente, et une zone où il y a précipitation *continue*, correspondant respectivement aux faibles et aux fortes concentrations en réactif interne.

La limite séparant la zone des précipitations périodiques de celle de non-précipitation intervient dans l'explication du mécanisme des précipitations périodiques.

Au cours de ce travail nous nous sommes proposé de procéder à une revue d'ensemble de l'action des facteurs principaux régissant les précipitations périodiques au sein de la gélatine (1), et de constituer un groupement homogène des résultats. Pour cette étude nous avons choisi un cas simple: celui de la précipitation du sélénite d'argent au sein de la gélatine. Il est exempt des particularités parasites que l'on rencontre avec un grand nombre de systèmes donnant lieu à des précipitations rythmiques, tel que le système nitrate d'argent-chromate de potassium. Toutefois les caractères généraux mis en évidence ici avec le sélénite d'argent se retrouvent aussi avec le chromate d'argent à la condition de ne retenir



que l'action des facteurs fondamentaux et généraux, c'est-à-dire l'action des concentrations respectives :

Du *réactif interne*, ou réactif imprégnant le gel dans lequel se forme le précipité;
Et du *réactif externe*, ou réactif diffusant dans le gel imprégné de réactif interne.

I. — Concentration du réactif interne : sélénite de sodium.

Lorsque pour une concentration convenable et constante du réactif externe on fait croître celle du réactif interne, le phénomène de précipitation prend trois aspects successifs très différents :

a) Pour de faibles concentrations, il n'y a pas formation dans le gel d'un précipité visible, mais tout au plus d'un léger louche;

b) Puis, au delà d'une certaine concentration limite du réactif interne, il y a apparition de stries opaques de précipité, normales à la direction locale de diffusion du réactif externe, et séparées par des espaces clairs;

c) Enfin, au delà d'une nouvelle concentration limite du réactif interne, supérieure à la précédente, il y a formation dans le gel d'un précipité continu et opaque.

Le domaine de formation du précipité périodique est ainsi délimité par deux valeurs de la concentration du réactif interne, qui sont d'ailleurs assez rapprochées.

II. — Concentration du réactif externe : nitrate d'argent.

Si le réactif externe est peu concentré, il ne diffuse pas dans le gel. S'il est, au contraire, très concentré, il détruit la gélatine (le nitrate d'argent concentré est oxydant).

Lorsque sa concentration est comprise entre ces deux limites, le réactif externe diffuse dans le gel en provoquant la formation d'un précipité dont la structure dépend uniquement, dans la pratique, de la concentration du réactif interne.

Si le réactif externe est peu concentré, et si la concentration du réactif interne est élevée, il y a diffusion rétrograde : le réactif interne sort du gel et entraîne la précipitation de sélénite d'argent à l'extérieur du gel dans la solution de réactif externe.

III. — État de la gélatine : rôle des impuretés.

Nous avons cherché à déterminer si la gélatine avait un rôle primordial sur la formation des strates. Dans ce but nous avons conduit de pair des expériences avec de la gélatine prise sous deux états différents : l'une avec de la gélatine commerciale, et l'autre avec de la gélatine « privée de cendres » par électrodialyse. L'influence des impuretés habituelles de la gélatine est très faible : les concentrations limites inférieures et supérieures du réactif interne qui délimitent la zone de précipitation périodique se sont légèrement élevées avec la gélatine dialysée par rapport à la gélatine commerciale. La limite inférieure de concentration du réactif externe s'est aussi élevée.

Un phénomène accessoire apparaît lors de la préparation des gels concentrés en sélénite de sodium : il y a précipitation de sélénite de calcium avec la gélatine commerciale, car la gélatine brute contient une quantité relativement importante de chaux. Cette précipitation préalable n'est pas gênante car elle ne se produit que pour de fortes concentrations en réactif interne correspondant à la zone de précipitation continue de sélénite d'argent par diffusion. Ce phénomène est d'ailleurs très commode pour distinguer rapidement la gélatine ordinaire de la gélatine dialysée.

Dans le cas du chromate d'argent, l'état de la gélatine semble avoir plus d'influence; mais ce fait particulier à cette substance paraît attribuable au changement d'acidité de la gélatine auquel ce précipité est très sensible.

Sur la planche ci-jointe nous avons rassemblé en deux graphiques les résultats généraux que nous venons d'exposer. Ils correspondent à des gels de concentration en gélatine de 50/1000. Les concentrations sont portées sur des échelles logarithmiques en poids de gélatine sèche pour 1.000 cm³ de solution en ce qui concerne la gélatine, et en mols pour 1.000 cm³ de solution pour les sels.

Conclusions. — On peut donc dire en résumé que :

1° La zone de précipitation périodique est définie par des concentrations limites du réactif interne et du réactif externe.

Le rapport des concentrations du réactif interne est très faible : dans

le cas étudié il est de 20, alors que celui des concentrations limites du réactif externe est de 300.

Le phénomène de diffusion rétrograde montre que la diffusion est régie par le rapport des concentrations des deux réactifs;

2° La zone de précipitation périodique est comprise entre un domaine où il y a diffusion *sans* précipitation apparente correspondant aux faibles concentrations, et un domaine où il y a une précipitation *continue* avec les fortes concentrations du réactif interne.

La *limite inférieure* de la zone de précipitation périodique a une très grande importance : sa valeur numérique varie peu en fonction de la concentration du réactif externe, elle interviendra dans l'explication du mécanisme des précipitations périodiques.

(1) Principaux ouvrages généraux sur les précipitations périodiques :

a) HEDGES et MYERS, *The problem of physico-chemical periodicity*. Edward Arnold, London, 1926. — b) HEDGES, *Liesegang rings*. Chapman, London, 1932. — c) FREUNDLICH, *Kapillar Chemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloid und verwandter Gebiete*. Leipzig, Akad. Verlag. Gesel, 4° Aufl. 2 H. — d) P. BARY, *Les Collodes*, Dunod, 1933. — e) S. VEIL, *Les phénomènes périodiques de la Chimie*. Tome I. Hermann, 1934.

Faculté des Sciences de Poitiers.

Laboratoire de Chimie Minérale.

II. — Pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine vis-à-vis de la formation d'un précipité. Domaine de protection et limite de ce domaine; par F. J. TABOURY, P. SEIGNEUR et A. HUGON (10.9.1943).

Un précipité insoluble préparé extemporanément en présence de gélatine se trouve maintenu en solution *apparente* si sa concentration est inférieure à une certaine limite, qui peut être désignée provisoirement par le terme de *point de protection totale maximum*. Cette limite est beaucoup plus élevée que la solubilité ordinaire.

C'est ce point critique que l'on doit prendre comme base dans l'explication du mécanisme des précipitations périodiques considérées comme phénomène de relaxation.

Une substance ne *précipite* de sa solution aqueuse que lorsque sa concentration tend à dépasser une valeur critique qui porte le nom de solubilité. En présence de gélatine cette concentration limite peut être considérablement élevée. En-dessous de cette nouvelle limite le précipité n'apparaît pas, mais la solution présente une opalescence très faible, le précipité reste invisible. On a quelquefois attribué ce phénomène à un certain *pouvoir inhibiteur* (1) de la gélatine pour souligner le fait que la gélatine semble empêcher ou ralentir la réaction. Il est probable que la réaction a lieu, mais que le précipité reste dispersé et qu'il ne floccule pas sous l'influence du *pouvoir protecteur* classique de la gélatine. Jusqu'à plus simple information, nous ne discuterons pas ce point de nomenclature et nous désignerons le phénomène, ou plutôt sa cause, par l'expression mixte de *pouvoir protecto-inhibiteur*.

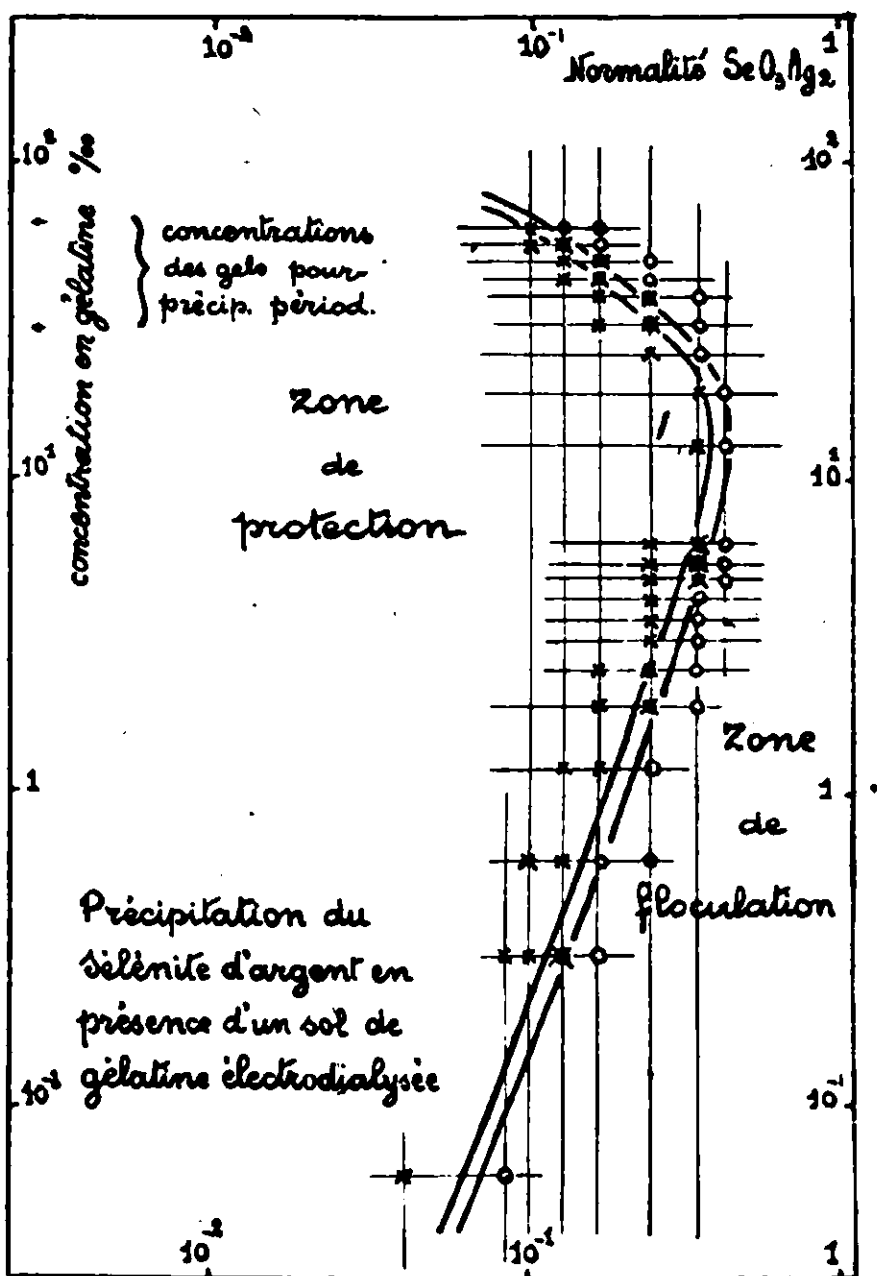
Nous avons procédé à une étude systématique de cette propriété de la gélatine *en phase sol* vis-à-vis du sélénite d'argent, dans le but de mettre en évidence le rôle qu'elle joue dans la formation des précipités périodiques (2), (3).

I. — Point de protection pour des quantités équivalentes des deux réactifs antagonistes.

Nous avons étudié le passage de l'état protégé à l'état flocculé, c'est-à-dire la *limite commune* des domaines d'existence de ces deux formes, ou *point de protection totale maximum*, en fonction des concentrations du gel en gélatine et en sel peu soluble formé. Ce dernier a été préparé *extemporanément* au sein même de la solution de gélatine en faisant réagir l'une sur l'autre des solutions gélatineuses des deux réactifs fournissant par double décomposition cette substance peu soluble. Ces deux réactifs ont d'abord été employés en quantités équivalentes. La réaction envisagée ici est la suivante :



Les résultats expérimentaux sont rassemblés sur le graphique I. Chaque point du plan représente un système dans son état final après mélange des réactifs



Nous avons porté en abscisses, suivant une échelle logarithmique, la molarité totale du produit peu soluble, dispersé ou non; et en ordonnées la concentration, pour 1.000 cm³ de solution, du sol en gélatine séchée à l'air.

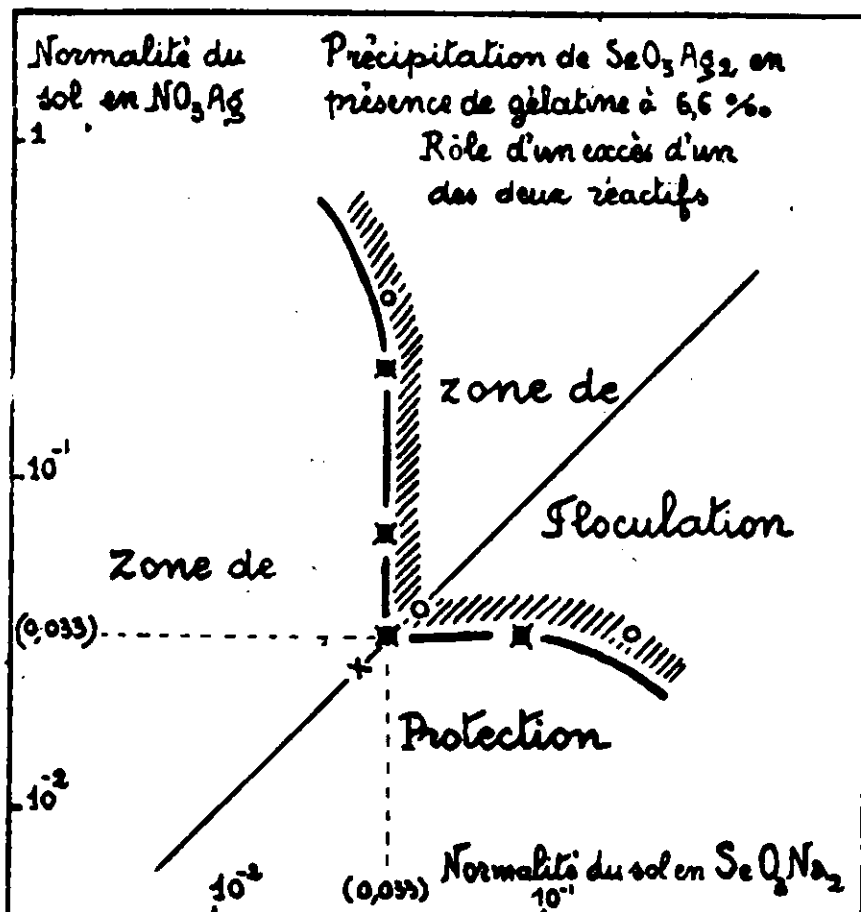
Pour mettre en évidence les variations du point de protection, on a noté après chaque expérience l'état du système. Les états floculés et dispersés sont représentés sur le graphique par des symboles différents. Le passage d'un état à un autre n'est pas très brusque, aussi la limite des deux domaines est-elle définie par un ensemble de deux courbes, enveloppant l'une les points de la première espèce, l'autre les points de la seconde espèce.

On constate que la masse de précipité protégé est d'autant plus forte que la solution est plus concentrée en gélatine, jusqu'à un certain maximum qui se trouve dans la région des concentrations en gélatine utilisées habituellement pour constituer les gels destinés à des précipitations périodiques. Notons encore que ce diagramme est tracé pour des sols, et non pour des gels.

II. — Influence de l'excès de l'un des réactifs.

Après avoir étudié les variations du point de protection en fonction de la concentration du sol en gélatine, pour des quantités équivalentes des deux réactifs,

solubles, nous avons cherché à déterminer l'influence de l'excès de l'un de ces deux réactifs. Les résultats obtenus pour un sol à 6,6/1000 de gélatine sont représentés sur le graphique II. Nous avons porté sur des échelles logarithmiques les normalités du sélénite de sodium en abscisses et du nitrate d'argent en ordonnées. Les points correspondants à des quantités équivalentes des deux réactifs se trouvent sur une droite : la première bissectrice, et représentent les résultats du paragraphe précédent.



On constate que l'introduction d'un excès de l'un ou de l'autre réactifs entraîne une flocculation prématurée du précipité protégé, d'où la forme de la courbe frontalière séparant le domaine des précipités flocculés partiellement, de celui des précipités protégés. Un excès de sélénite de sodium est plus actif que le même excès de nitrate d'argent, ce qui entraîne une forte dissymétrie dans le graphique.

Conclusion. — Un précipité insoluble préparé extemporainement en présence de gélatine se trouve maintenu en solution *apparente* et sa concentration est inférieure à une certaine limite qui peut être désignée provisoirement par le terme de *point de protection totale maximum*. Cette limite est plus élevée que la solubilité ordinaire dans l'eau comme des expériences directes peuvent le montrer.

C'est ce point critique que l'on doit prendre comme base dans l'explication du mécanisme des précipitations périodiques considérées comme phénomène de relaxation.

(1) DESAI et NAIK, *J. Univ. Bombay*, 2 Pt 2, 1933, 90, 110. — (2) Ouvrages généraux sur les précipitations périodiques. Cf. (1) de la note précédente désignée en (3). — (3) Note 1 précédente des auteurs.

Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de Chimie Minérale.

III. — Étude expérimentale du rôle du pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine dans le mécanisme des précipitations périodiques; par F. J. TABOURY, P. SEIGNEUR et A. HUGON (10.9.1043).

Par une variation, provoquée indirectement, du pouvoir *protecto-inhibiteur* d'un gel, on peut modifier les caractères de périodicité d'un précipité se formant dans ce gel. Une diminution du pouvoir protecteur entraîne une diminution de l'épaisseur des espaces clairs séparant les stratifications, et finalement la disparition de tout caractère périodique.

Ces faits semblent vérifier l'hypothèse généralement admise pour le mécanisme de formation des précipités rythmiques qui en fait un phénomène de *relaxation*. Le seuil de solubilité apparente sur lequel repose ce mécanisme se trouve être le point *protection totale maximum* défini dans une note précédente.

Les diverses hypothèses proposées pour expliquer le mécanisme des précipitations périodiques font du phénomène de Liesegang un phénomène de *relaxation* reposant sur l'existence d'un *seuil* de solubilité *apparente*. Celui-ci délimite deux domaines : l'un où la précipitation est possible, l'autre où elle ne l'est pas. C'est sur la nature de ce seuil : saturation simple et sursaturation, ou pouvoir protecteur vrai, que diffèrent les diverses hypothèses émises (1), (2).

Le *point de protection totale maximum* (3), (4) paraît jouer ce rôle nécessaire de seuil, comme les expériences faisant l'objet de cette note semblent le prouver.

I. — Mécanisme de relaxation.

Rôles des concentrations des réactifs internes et externes.

Nous supposons que le pouvoir protecteur existe en phase *gel* avec les mêmes caractéristiques numériques qu'en phase *sol*, hypothèse qui semble bien se vérifier par la suite.

Aucune précipitation ne peut avoir lieu en dessous de la limite de protection, exprimée par exemple en normalité du réactif interne. L'expérience confirme ce point de vue ainsi que nous l'avons signalé (3) : la limite qui sépare le domaine de précipitation périodique de celui où il n'y a aucune précipitation par diffusion, doit donc définir le point de protection totale maximum en phase gel. Le point doit être pris à égalité de concentration des deux réactifs, c'est-à-dire au point A du graphique de la note (3). Avec des réactifs externes concentrés on a un excès de ce réactif et le point recule comme en phase sol. Si l'on compare les deux résultats ainsi obtenus, l'un en phase sol l'autre en phase gel, on est frappé par leur ressemblance :

Phase gel : 0,01 N

Phase sol : 0,03 N

Ce qui vérifie l'hypothèse que nous venons de faire.

Au-dessus de la limite une précipitation étant possible, il reste à montrer comment celle-ci peut être périodique avant d'être continue si l'on considère des concentrations de réactif interne croissantes. L'explication que l'on peut retenir de l'ensemble des mécanismes proposés jusqu'ici à ce sujet est extrêmement simple. Considérons une tranche de gel (n° 1), normale à la direction de diffusion du réactif externe, et dans laquelle il y a précipitation. Comment le réactif externe pourra-t-il diffuser dans la tranche suivante (n° 2) sans y provoquer de précipitation? Il suffit de supposer simplement que la concentration en réactif interne dans cette tranche n° 2, qui était au départ un peu supérieure à la limite de protection totale maximum, est devenue un peu inférieure à cette même limite par diffusion du réactif interne vers la tranche n° 1. Cette diffusion, qui a eu lieu en sens inverse de celle du réactif externe, et que l'on peut donc qualifier de *rétrograde*, serait provoquée par la simple baisse de concentration du même réactif interne dans la tranche n° 1 par suite de la réaction qui s'est produite dans cette tranche. La diffusion rétrograde n'affecte pratiquement pas la tranche suivante n° 3, où un précipité pourra se produire comme dans la tranche n° 1, et ainsi de suite. Cette hypothèse est fondée principalement sur la preuve expérimentale qui a été donnée de l'existence d'une diffusion rétrograde du réactif interne (5), et qui est un fait maintenant certain.

On s'explique ainsi que l'espace blanc (transparent) qui sépare les strates soit d'autant plus resserré que l'on s'éloigne davantage du point de protection totale maximum. Un resserrement très prononcé entraîne finalement une précipitation continue. Il semble donc, en définitive, que la périodicité soit plutôt caractérisée par l'épaisseur de l'espace clair que par le nombre de strates par unité de longueur.

Le point de protection totale maximum n'étant pas modifié si l'on met en suspension dans le sol de gros cristaux du corps insoluble, on voit que ce dernier n'est pas en état de sursaturation ordinaire quand il est protégé. Ce fait explique encore le résultat classique qui a infirmé l'hypothèse de la saturation et de la sursaturation.

D'après ces essais les figures périodiques ne sont pas modifiées si l'on met en suspension dans le gel, en plus du réactif interne, des cristaux du corps insoluble (6).

II. — Essai de vérification expérimentale du rôle du pouvoir protecteur.

Pour montrer que le pouvoir protecteur joue un rôle fondamental il faudrait pouvoir le faire varier dans de larges limites. Or nous avons vu qu'il varie très peu en fonction de la concentration en gélatine (4) et pratiquement pas avec l'état de la gélatine (4). D'autre part la nécessité d'opérer dans un gel oblige à ne considérer que des concentrations en gélatine comprises dans un très faible intervalle de variation (de 2 à 8 0/0 environ). Nous avons donc été obligés de nous adresser à une méthode indirecte.

Dans ce but nous avons introduit dans le gel non seulement le réactif interne, mais aussi des quantités variables et croissantes de précipité *protégé*, et non, comme dans la méthode citée plus haut, des *cristaux* de ce précipité (6). C'est là une différence qu'il est indispensable de souligner. Par cette manière d'opérer on occupe en somme une partie de l'intervalle de protection, et l'on diminue d'autant le pouvoir protecteur *résiduel*, que l'on fait varier ainsi artificiellement. Si l'on représente par l'unité le pouvoir protecteur total maximum, et si les quantités de précipité *protégé* de sélénite d'argent introduites ont été de :

0	0,044	0,088	0,13	0,17
---	-------	-------	------	------

exprimées dans la même unité, le pouvoir protecteur résiduel était de :

1	0,956	0,912	0,87	0,83
---	-------	-------	------	------

On constate que l'épaisseur des espaces clairs obtenus dans ces conditions (avec un montage analogue à celui de la note (3)) diminue lorsque le pouvoir protecteur résiduel décroît, ainsi qu'on pouvait le prévoir. On obtient déjà un précipité continu avec le dernier essai (voir fig. 00).

Des résultats analogues ont été obtenus avec le chromate d'argent après élimination de facteurs parasites déjà signalés.

Conclusion. — Par une variation provoquée indirectement du pouvoir *protecto-inhibiteur* d'un gel, on peut modifier les caractères de périodicité d'un précipité se formant dans ce gel. Une diminution du pouvoir protecteur entraîne une diminution de l'épaisseur des espaces clairs, et finalement la disparition de tout caractère périodique.

Ces faits semblent vérifier l'hypothèse généralement admise pour le mécanisme de formation des précipités rythmiques qui en fait un phénomène de *relaxation*. Le seuil de solubilité apparente sur lequel repose ce mécanisme se trouve être le point de protection totale maximum défini dans une note précédente.

(1) Principaux ouvrages sur les précipitations périodiques : a) HEDGES et MYERS, *The problem of Physico-chemical Periodicity*. Edward Arnold, London, 1926. — b) HEDGES, *Liesegang rings*. Chapman, London, 1932. — c) FREUNDLICH, *Kapillar Chemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloid und Verwandter Gebiete*. Leipzig, Akad. Verlag. Gesell. 4^e Aufl. 2 H. — d) BARY, *Les Collodes*, Dunod, 1933. — e) M^{lle} S. VEIL, *Les phénomènes périodiques de la chimie*. T. I. Hermann, 1934. — (2) BUXTON et SCHAFER, *Z. Physik. Chem.*, 1906, 57, 47; TAKEHARA, *Koll. Zeit.*, 1924, 35, 233. — (3) Note I des auteurs. — (4) Note II des auteurs. — (5) LIESEGANG, *Zeit. Angew. Chem.*, 1910, 33, 2124, etc. — (6) a) LIESEGANG, *Z. Physik. Chem.*, 1907, 32, 444. — b) LIESEGANG, *Z. Physik. Chem.*, 1911, 75, 371. — c) HATSCHKE, *Koll. Zeit.*, 1912, 19, 124.

Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de Chimie Minérale.

N° 69. — Contribution à l'étude de la « liaison d'hydrogène ». Identification de phases par leurs spectres de rayons X dans le système antipyrine-hydroquinone ; par MM. F. J. TABOURY et E. GRAY (10.9.43).

L'antipyrine est susceptible de fournir avec un grand nombre de substances des dérivés d'addition dont la structure est encore mal connue. Les combinaisons qu'elle donne avec des substances oxhydrilées ont été identifiées par l'analyse thermique (1), (2), (3). L'étude de la structure de ces combinaisons a été entreprise avec l'aide de l'effet Raman. Les résultats déjà acquis sur certaines de ces substances solides par la méthode des filtres complémentaires (4), (5), (6), semblent montrer que l'on a affaire à des exemples de coordination par *liaison d'hydrogène*, entre la

fonction cétone portée par l'antipyrine et la fonction oxhydrile portée par l'autre molécule.

Pour poursuivre cette étude il nous a été nécessaire d'utiliser les diagrammes Debye-Scherrer de ces substances en vue de compléter, d'une part, les résultats de l'analyse thermique et d'identifier, d'autre part, ces combinaisons pour et contrôler la préparation de beaux échantillons transparents, destinés à l'établissement des spectres Raman.

I. — Mode opératoire.

Le premier problème posé était un problème d'identification de phases solides dans des mélanges de deux substances organiques solidifiées après fusion, c'est-à-dire dans des sortes « d'alliages organiques ». Les substances pouvaient donc être utilisées sous forme de poudres cristallines, et leurs diagrammes de Debye-Scherrer ont donné de bons résultats.

Le second problème était un problème de contrôle de fabrication de phases pures. Les mêmes diagrammes ont été utilisés.

On a utilisé le rayonnement $K\alpha$ du cuivre isolé par un filtre de nickel. Le régime du tube démontable était de 10 milliampères sous une tension de 45 kilovolts. Malgré une tension élevée le fond continu n'était pas trop gênant au bout d'un temps de pose de l'ordre de 15 heures.

Une première série de mesures a été effectuée avec une chambre circulaire de 76,4 mm de diamètre et une ouverture maximum du faisceau incident de $2^{\circ}37'$. Les diagrammes ainsi obtenus ne permettaient que le pointé des interstices compris entre 1 et 9,5 Angströms. Or, comme il existe des raisons pour que la maille des combinaisons étudiées soit grande, il était nécessaire de connaître les plus grands interstices observables. Dans ce but, nous avons effectué une deuxième série de clichés en employant une ouverture maximum du faisceau incident de $1^{\circ}18'$ et un film plan situé à 10 cm de l'échantillon. Ces conditions permettaient le pointé des distances réticulaires jusqu'à 30 Angströms.

Dans l'un et l'autre cas, l'échantillon était constitué par quelques milligrammes de poudre contenue dans un tube de verre de 1 mm de diamètre à parois très minces en verre borosilicaté. Il était animé d'un mouvement de rotation autour de son axe.

Afin de comparer tous les résultats entre eux et de les rendre indépendants des conditions d'obtention, nous avons exprimé chaque interstice en Angströms, et coté les intensités des raies de 0 à 10 après estimation à vue (7).

II. — Résultats expérimentaux.

En vue de vérifier les résultats obtenus par analyse thermique sur le système Antipyrine-Hydroquinone par MM. Kremann et Haas (1), M. Paulin (2) et MM. Krynakowski et Adamanis (3), nous avons effectué les spectres de l'antipyrine, de l'hydroquinone et des mélanges, solidifiés après fusion, dans les proportions suivantes :

Antipyrine.....	88,75	0/0	Hydroquinone..	11,25	0/0
—	77,5		—	22,5	
—	65,45		—	34,55	
—	53,4		—	46,6	
—	26,7		—	73,3	

Les résultats sont indiqués dans le tableau I et reproduits sur la figure 2, alors que la figure 1 est une reproduction de la courbe de solidification des mélanges donnée par M. Paulin.

TABLEAU I.

Antipyrine.....	7.7 (2)	6.8 (5)	5.8 (2)	4.5 (10)	3.2 (8)	3.7 (7)	3.4 (1)	3.1 (5)
—	8.0 (1)	2.8 (2)	2.6 (1)	2.3 (1)	2.1 (1)			
Mélange 11,25% Hyd.	7.7 (2)	6.8 (7)	6.1 (8)	5.5 (4)	4.5 (10)	4.2 (8)	3.8 (3)	3.6 (5)
88,75% Ant.	3.1 (5)	2.8 (2)						
Ant. 2 — Hyd. 1	8.8 (2)	7.0 (9)	6.0 (9)	5.5 (10)	5.0 (1)	4.3 (10)	3.8 (5)	3.6 (5)
—	3.2 (5)							
Mélange 34,55% Hyd.	10.2 (2)	9.0 (2)	8.6 (1)	7.9 (8)	7.0 (1)	6.1 (1)	5.6 (3)	5.1 (5)
65,45% Ant.	4.6 (1)	4.3 (2)	3.8 (6)	3.6 (5)	3.1 (1)	2.9 (5)	2.1 (2)	
Ant. 2 — Hyd. 3	9.0 (5)	7.8 (5)	6.8 (5)	5.4 (4)	5.2 (4)	4.6 (10)	4.2 (6)	4.1 (5)
—	8.8 (7)	3.6 (5)	3.4 (1)	2.8 (5)				
Mélange 73,3% Hyd.	20.5 (1)	10.8 (3)	8.9 (3)	7.0 (5)	5.4 (4)	5.2 (4)	4.6 (10)	4.4 (5)
26,7% Ant.	4.2 (4)	3.8 (8)	3.6 (5)	3.2 (8)	3.0 (6)			
Hydroquinone	20.5 (3)	10 (10)	7.4 (1)	5.5 (5)	4.4 (3)	4.2 (10)	4.0 (3)	3.8 (5)
—					3.6 (3)	3.1 (3)	2.1 (2)	2.0 (2)

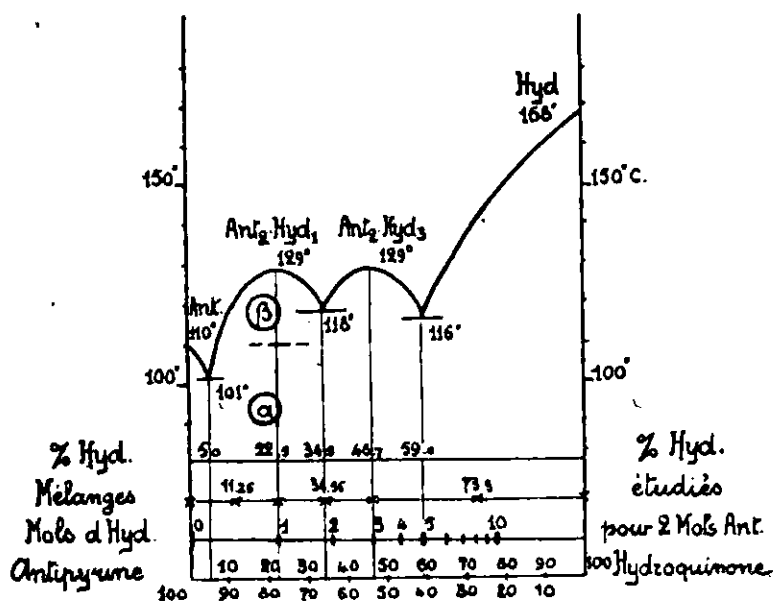


Fig. 1.

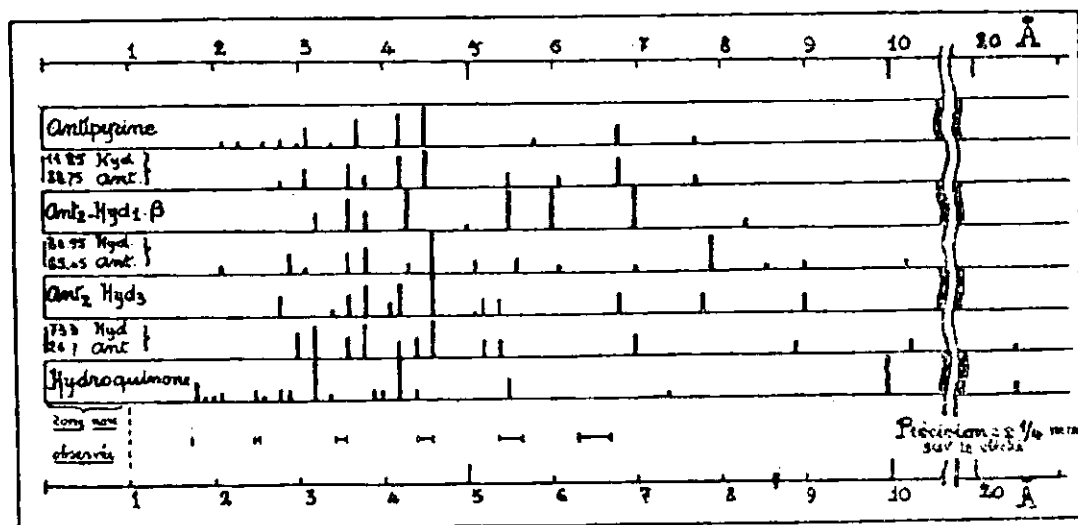


Fig. 2.

III. — Interprétation des résultats.

Nous retrouvons, tout d'abord, l'existence de deux composés d'addition entre l'antipyrine et l'hydroquinone. Le *premier* correspond à la combinaison de deux molécules d'antipyrine et d'une molécule d'hydroquinone (soit 77,5 0/0 d'antipyrine et 22,5 0/0 d'hydroquinone); nous désignerons ce composé par *ant. 2-hyd. 1*. Le *second* correspond à la combinaison de deux molécules d'antipyrine et de trois molécules d'hydroquinone (soit 53,4 0/0 d'antipyrine et 46,6 0/0 d'hydroquinone); nous désignerons ce composé par *ant. 2-hyd. 3*. Les diagrammes de ces combinaisons diffèrent entre eux et sont également différents de ceux des constituants: antipyrine et hydroquinone.

Par contre, le diagramme correspondant au mélange à 11,25 0/0 d'hydroquinone contient à la fois des raies caractéristiques de l'antipyrine et des raies caractéristiques de la combinaison *ant. 2-hyd. 1* qui sont les deux phases pures qui encadrent à égales distances le mélange étudié. Ce mélange, cristallisé après fusion, n'a donc pas donné lieu à une combinaison nouvelle dans l'intervalle considéré.

De même, dans le diagramme du mélange à 34,55 0/0 d'hydroquinone on retrouve à la fois des raies caractéristiques de la combinaison *ant. 2-hyd. 1* et de la combinaison *ant. 2-hyd. 3*; et dans le diagramme du mélange à 73,3 0/0 d'hydroquinone figurent à la fois des raies caractéristiques de la combinaison *ant. 2-hyd. 3* et de l'hydroquinone. Toutefois, comme on le sait (8), on ne doit pas s'attendre à des coïncidences parfaites et à la superposition de toutes les raies de chacune des deux phases, comme cela aurait lieu dans le spectre d'une poudre formée par le

mélange des deux phases cristallisées séparément à l'état pur. Lors de la solidification du mélange liquide, les deux phases cristallisent en même temps et les cristaux de l'une des deux au moins ne peuvent pas se développer librement. Le diagramme de cette phase imparfaitement cristallisée peut être constitué par quelques raies seulement, d'ailleurs souvent élargies.

IV. — *Obtention de la combinaison ant. 2-hyd. 1 à partir d'une solution alcoolique. Existence de deux variétés cristallines.*

Les deux combinaisons d'addition de l'antipyrine et de l'hydroquinone préparées par fusion des constituants et cristallisation sont colorées et microcristallines. On ne peut en obtenir les spectres Raman. Aussi avons-nous tenté leur préparation en faisant cristalliser une solution alcoolique des deux constituants pris en proportions correspondant à la combinaison. Nous avons ainsi obtenu de beaux cristaux de la combinaison *ant. 2-hyd. 1*. Or, le diagramme Debye-Scherrer de la combinaison ainsi préparée est totalement différent de celui de cette même combinaison préparée par fusion et solidification, comme en témoignent le tableau II et les diagrammes de la figure 3.

La substance ainsi obtenue par cristallisation dans l'alcool est bien une combinaison, comme le montrent à la fois son diagramme de rayons X entièrement nouveau et différent de celui des constituants, ainsi que sa composition donnée par l'analyse organique qui correspond à la formule *ant. 2-hyd. 1*.

Ainsi donc, cette combinaison peut exister sous deux formes cristallines différentes : la forme obtenue par cristallisation à partir de la solution alcoolique (forme α), et celle obtenue par fusion des constituants et cristallisation par refroidissement (forme β).

TABEAU II.

Ant. 2 — Hyd. 1 α ...	9.8 (9)	8.5 (2)	7.7 (10)	7.1 (1)	6.2 (0.5)	5.5 (1)	4.6 (9)
	3.95 (10)	3.5 (5)	3.4 (1)	2.9 (5)			
Ant. 2 — Hyd. 0 β ...	8.3 (2)	7.0 (9)	6.0 (9)	5.5 (10)	5.0 (1)	4.3 (10)	3.8 (5)
	3.6 (8)	3.2 (5)					

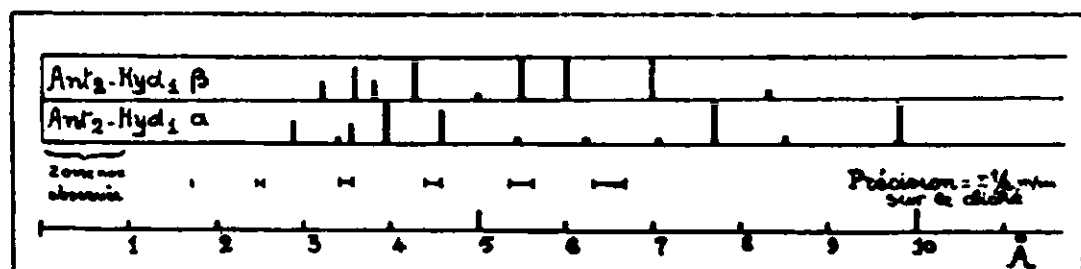


Fig. 3.

Il est possible de passer d'une variété à l'autre et réciproquement. Si l'on prend le point de fusion instantané de ces deux substances avec le même thermomètre, au bloc Maquenne, on trouve 127° pour la forme α et 131° pour la forme β . Nous avons alors constaté qu'en faisant fondre la forme α et en laissant cristalliser par refroidissement la substance obtenue fondait alors à 131° (fusion instantanée), ce qui indiquait une transformation de la forme α en la forme β par élévation de température. Cette constatation était d'ailleurs confirmée par l'analyse aux rayons X : le diagramme de la forme α fondue et recristallisée par refroidissement est entièrement identique à celui de la forme β . Inversement, si l'on dissout dans l'alcool la forme β et qu'on laisse à nouveau cristalliser, on obtient la forme α , caractérisée par son point de fusion instantané et son diagramme de rayons X. Nous avons donc été conduits à rechercher la température à laquelle peuvent coexister les deux formes, c'est-à-dire la température de transformation. Pour déterminer ce point nous avons soumis divers échantillons de la forme α à l'action prolongée de températures constantes comprises entre 100° et 130°. Au bout de quelques heures la transformation est totale à 115°, alors qu'elle est nulle au bout du même temps à 100°. Le point cherché est voisin de 110°, c'est-à-dire nettement en dessous du point de fusion le plus bas.

L'existence possible de cette combinaison sous deux formes cristallines à points de fusion différents et leur transformation mutuelle est sans doute à l'origine de l'observation faite par M. Paulin qui indique que la *cristallisation* n'est pas complète à 131° et attribue ce fait à une dissociation partielle.

La courbe d'analyse thermique par températures de cristallisation commençante

donnée sur la figure 1 est donc une courbe moyenne en ce qui concerne la cloche *ant. 2-hyd. 1*. Nous avons ajouté sur celle-ci la température d'équilibre des deux formes.

V. — *Obtention de la combinaison ant. 2-hyd. 3 par cristallisation dans l'alcool.*

Dans le but de préparer de beaux échantillons de la combinaison *ant. 2-hyd. 3* nous avons tenté de faire cristalliser des solutions alcooliques contenant les constituants en proportions convenables. Le point de fusion instantané des cristaux ainsi obtenus était 127°, comme celui de la combinaison cherchée. Mais l'étude du diagramme Debye-Scherrer a montré que l'on avait la forme α de la combinaison *ant. 2-hyd. 1* fondant à la même température. Cet échec nous a conduits à tenter la préparation en utilisant un excès d'hydroquinone par rapport à la quantité théorique dans la solution alcoolique. En employant 6 molécules d'hydroquinone pour 2 d'antipyrine nous avons obtenu la combinaison cherchée caractérisée par son diagramme de rayons X, et fondant à 127°.

Conclusions. — L'utilisation des diagrammes Debye-Scherrer nous a permis :

1° De confirmer l'existence de deux combinaisons de l'antipyrine et de l'hydroquinone de formules :

Ant. 2-hyd. 1 et ant. 2-hyd. 3.

déjà signalées par analyse thermique;

2° De déceler l'existence de deux formes cristallines de la combinaison *ant. 2-hyd. 1*, pour lesquelles la température d'équilibre est voisine de 110°, ce cas d'œnanthiotropie étant sans doute à l'origine de l'étalement de cristallisation de cette combinaison signalé par M. Paulin;

4° De préparer ces deux substances en cristaux utilisables pour la prise de leurs spectres Raman.

(1) KREMANN et HAAS, *Monatshfte für Chemie*, 1919, 40, 155. — (2) PAULIN, Thèse Pharmacie, Paris, 1925. — (3) KRYNAKOWSKI et ADAMAHIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1815. — (4) TABOURY, C. R., t. 214, p. 764. — (5) TABOURY et BOUREAU, en cours de publication. — (6) TABOURY, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 205. — (7) HAMMEL, Thèse sciences, Paris, 1939. — (8) DAVBY, *A Study of Crystal Structure and its Applications*. First Edition. Mc Grow Hill. New-York, 1934, p. 524.

Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de Chimie Minérale.

N° 70. — *Sur le caractère stoechiométrique de la dispersion protégée d'un précipité minéral très peu soluble; par MM. Martial-Félix TABOURY et Jean SALVINIEN (10.9.43).*

Si l'on provoque la formation d'un précipité par réaction de deux corps en solution, l'un diffusant dans un gel imprégné de l'autre, on observe parfois le curieux phénomène de *Liesegang*. Le précipité est discontinu. Il se forme par strates dont la disposition est analogue à celle de l'agate rubanée. Les théories explicatives proposées à ce sujet sont presque toutes basées sur l'existence hypothétique d'un *seuil de précipitation*, et d'un *mécanisme de relaxation*.

Il est prouvé maintenant que le *seuil de précipitation* existe réellement et qu'il est dû à une *action protectrice* du gel (1). Ce phénomène de protection très particulier se manifeste aussi bien avec les gels qu'avec les sols (2) (1). *A priori*, ses applications chimiques, photographiques et biologiques paraissent fort intéressantes. C'est pourquoi nous avons entrepris son étude systématique.

Les premiers résultats obtenus mettent en évidence le *caractère stoechiométrique* de la *dispersion protégée* du précipité. Il est probable que la molécule du précipité et celle du colloïde protecteur s'unissent par des valences secondaires. Nous pouvons donc espérer ainsi obtenir des renseignements sur la structure des colloïdes hydrophiles, par exemple sur la structure des protéines.

I. — *Caractères généraux de la dispersion protégée.*

Définition. — Les sols ou les gels de colloïdes stables, dans certaines conditions que nous préciserons ultérieurement, ont la propriété de maintenir en état de dispersion très élevée les précipités minéraux qui se forment, *en leur présence*, par réaction chimique. Cette action des colloïdes stables peut sembler voisine du pouvoir protecteur tel qu'il a été découvert par Faraday et caractérisé par 1:1:3:3 mondy. Elle ne lui est cependant pas identique.

Le pouvoir protecteur ordinaire se manifeste quand on ajoute au sol instable d'un suspensoïde de faibles quantités d'un colloïde hydrophile. Ce dernier protège souvent le sol contre l'action floculante des sels minéraux et le stabilise parfois au point de le rendre réversible.

Le phénomène que nous étudions présente des modalités différentes. Le corps minéral insoluble se forme par réaction chimique *au sein même* d'un sol ou d'un gel de colloïde stable. Celui-ci agit dès la formation du corps insoluble. Il peut ainsi le maintenir dans un état de dispersion si grande qu'elle atteigne probablement, dans bien des cas, la dispersion moléculaire.

Nous dirons que le précipité est alors à l'état de *dispersion protégée*.

Observation du phénomène. — Pour observer le phénomène avec les gels on doit procéder par diffusion de l'un des réactifs au moins (2). La *méthode des mélanges* (1), beaucoup plus commode, ne peut s'appliquer qu'aux sols suffisamment éloignés de leur point de gélification. Elle convient particulièrement bien aux sols de gélatine dont la stabilité est exceptionnelle.

Choisissons, comme exemple d'application de la *méthode des mélanges*, l'étude de la dispersion de l'hydroxyde ferrique dans des sols gélatineux.

Préparons un sol de gélatine à 10/1000 que nous maintenons à 80°. Nous utilisons en outre deux solutions normales d'ammoniaque et de chlorure ferrique S_1 et S_2 , permettant d'obtenir l'hydroxyde ferrique par la réaction :



Dans deux tubes à essais T_1 et T'_1 , nous versons le même volume $v = 5 \text{ cm}^3$ du sol gélatineux. Puis, dans le tube T_1 , nous ajoutons un volume $v = 0,5 \text{ cm}^3$ de la solution ammoniacale normale S_1 et $0,5 \text{ cm}^3$ d'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 6 cm^3 . De même, dans le tube T'_1 , nous ajoutons le même volume $v = 0,5 \text{ cm}^3$ de la solution ferrique normale S_2 et $0,5 \text{ cm}^3$ d'eau distillée. Après homogénéisation à 80°, le contenu de T'_1 est versé rapidement dans T_1 . Les 12 cm^3 de ce dernier tube sont agités immédiatement, mais sans brutalité, de façon à éviter la formation d'une mousse abondante.

On constate que l'ensemble change de teinte au moment du mélange mais demeure parfaitement limpide. Il est impossible de déceler la moindre trace de précipité.

Dans les mêmes conditions de température et de concentrations, mais en l'absence de gélatine, il se forme évidemment un précipité rouille volumineux d'hydroxyde ferrique.

L'expérience précédente peut se réaliser avec toute bonne gélatine commerciale. Par la suite, nous supposerons l'emploi de *gélatine électrodialysée* laissant 0,01 0/0 de cendres, bien que les différences causées par les impuretés normales de la gélatine soient minimales avec le système étudié.

Seuil de précipitation. — A l'aide d'une série de paires de tubes T_1 , T'_1 , T_2 , T'_2 , etc..., poursuivons l'expérience en augmentant progressivement le volume v des solutions S_1 et S_2 , volume que l'on complète toujours à 1 cm^3 avec de l'eau distillée, de façon à obtenir un volume total de 6 cm^3 dans chacun des tubes à essais, avant d'effectuer le mélange. Les autres conditions restent les mêmes (sol de gélatine électrodialysée à 10/1000, solutions S_1 et S_2 normales, température 80°). Voici les observations que nous pouvons enregistrer :

TABLEAU I.

$v \text{ cm}^3$	Tube contenant le mélange final	Observations faites
0,5	T_1	Mélange limpide de couleur rouille.
0,6	T_2	—
0,7	T_3	—
0,8	T_4	Léger précipité.
0,9	T_5	Précipité net.
1	T_6	Précipité abondant.

Ainsi, pour une concentration en hydroxyde ferrique qui correspond sensiblement au volume $v = 0,75 \text{ cm}^3$, un précipité apparaît. Ce volume est déterminé à $0,025 \text{ cm}^3$ près en plus ou en moins par les résultats de l'observation visuelle, qui sont confirmés par l'isolement du précipité par centrifugation sous très forte accélération.

Il existe donc un *seuil de précipitation*.

Ce seuil joue un rôle important dans plusieurs phénomènes : précipitations rythmiques (2), photographie, etc...

Phénomènes observés au delà du seuil. — L'intensité de la coloration du liquide L baignant le précipité augmente sensiblement lorsqu'on passe du tube T_6 au tube T_7 .

Pour continuer les observations avec des concentrations en hydroxyde plus élevées sans modifier les autres conditions il faut utiliser des solutions de chlorure ferrique et d'ammoniaque de normalités plus élevées, et toujours égales entre elles : 4 N, par exemple. On constate alors que pour un volume v' de ces solutions qui est de l'ordre de 0,7 cm., le liquide L devient à peu près incolore, l'hydroxyde ferrique précipite presque entièrement en entraînant la gélatine.

Il était donc intéressant d'étudier les variations de la quantité de fer restant protégé au delà du seuil de précipitation. Dans ce but on évapore à siccité, dans une capsule tarée, un volume connu et suffisant de L isolé par centrifugation (de 10 à 100 cm³ suivant les cas). On grille au rouge et l'on pèse Fe_2O_3 .

Les résultats peuvent être présentés graphiquement de deux manières différentes :

Soit N_f le nombre de molécules-gramme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formées par la réaction chimique dans un litre du mélange final et soit N_d le nombre de ces molécules qui restent dispersées dans le sol (concentrations moléculaires). On peut étudier les variations soit de N_d en fonction de N_f , soit rapport de N_d à N_f en fonction de la même variable N_f . Les résultats numériques sont groupés dans le tableau II et sur les graphiques des figures (1) et (2). Chaque point est indexé du numéro de l'expérience, et le point B désigne le seuil de précipitation. Le sol de gélatine employé avait une concentration finale de 8,3/1000.

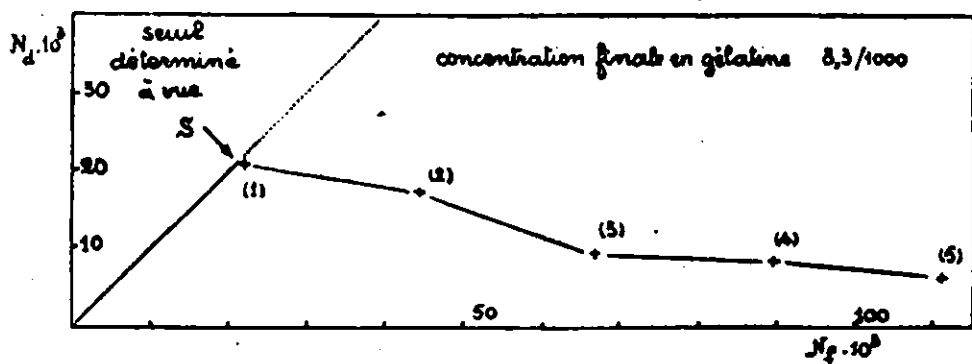


Fig. 1.

La figure 1 donne les variations de N_d en fonction de N_f . Le début de la courbe coïncide avec la première bissectrice puisque toutes les molécules d'hydroxyde formées sont dispersées $N_d = N_f$. Puis à partir d'un certain point la courbe se brise, change de direction et devient grossièrement asymptote à la droite $N_d = 5 \cdot 10^{-3}$. Le sommet de la brisure définit d'une manière objective le seuil de précipitation, cette détermination est en bon accord avec la détermination directe (à vue ou par centrifugation).

La figure 2 représente les variations du rapport N_d/N_f en fonction de N_f . Ce rapport est égal à l'unité dans tout le domaine de protection totale. Il devient

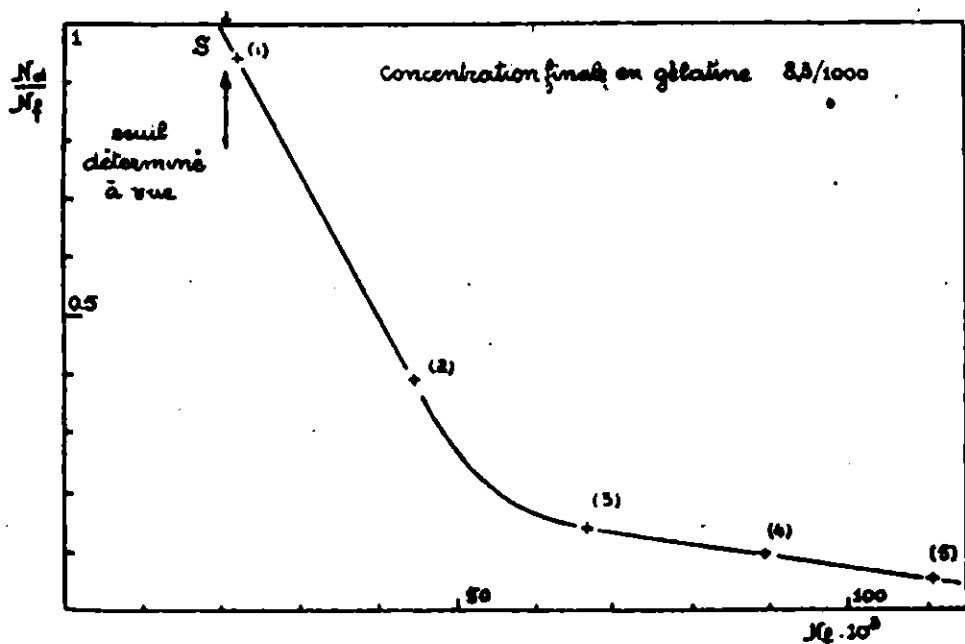


Fig. 2.

inférieur à l'unité au delà du seuil de précipitation. La forme de la courbe est très favorable à la détermination de S.

En résumé l'existence du seuil est confirmée par ces expériences qui en précisent la position.

Si maintenant, au lieu d'opérer avec une solution gélatineuse de concentration finale 8,3/1000, on opère avec des solutions de plus en plus diluées, on s'aperçoit que, juste au delà du point S, la précipitation est quasi totale. Ainsi, pour une concentration initiale en gélatine de 0,5/1000, l'hydroxyde précipite presque entièrement dès que le seuil est atteint, en entraînant la gélatine.

TABLEAU II.

Volume final utilisé: 240 cm³ = 120 + 120.

N°	Géla- tine à 1 % cm ³	Fe Cl ₃ 4 N cm ³	H ₂ O cm ³	Géla- tine à 1 % cm ³	NH ₄ OH 4 N cm ³	H ₂ O cm ³	Fe ₂ O ₃			N _d	N _f	$\frac{N_d}{N_f}$
							introduit dans 120 g	introduit dans 120 g	dispersé dans 120 g			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1 ...	100	4	16	100	4	16	0.213	0.178	0.165	20.6	22.0	0.93
2 ...	100	8	12	100	8	12	0.426	0.355	0.138	17.2	44.4	0.39
3 ...	100	12	8	100	12	8	0.640	0.533	0.074	9.25	66.6	0.14
4 ...	100	16	4	100	16	4	0.853	0.711	0.068	8.5	88.8	0.096
5 ...	100	20	0	100	20	0	1.07	0.885	0.050	6.2	111.0	0.056

Généralité et sélectivité de la dispersion protégée. — Le phénomène que nous étudions paraît très général. Si la gélatine, par exemple, ne peut maintenir à l'état dispersé tout précipité minéral, il n'existe peut-être pas de précipité qui ne soit dispersé par un colloïde approprié.

Tous les systèmes qui fournissent des anneaux de Liesegang (gélatine-chromate d'argent, gélatine-sélénite d'argent, gélatine-hydroxyde de magnésium, gélatine-carbonate de plomb, etc...) permettent évidemment d'observer la dispersion protégée. Mais il en existe bien d'autres, notamment avec des colloïdes stables, qui ne fournissent pas de gels par refroidissement, tels que le sérum-albumine ou l'ovalbumine.

Le phénomène est *sélectif* en ce sens qu'un colloïde donné ne protège pas toute espèce de précipité. Ainsi, les sols ou les gels de gélatine ne protègent pas le carbonate de calcium d'une manière appréciable, tandis que les sols d'albumine le dispersent nettement. Nous espérons tirer de cet exemple une conséquence biologique.

II. — Variations du seuil de précipitation.

Les faits que nous avons exposés précédemment justifient une étude détaillée des variations du seuil de précipitation.

Pour éviter des corrections de solubilité aux grandes dilutions nous avons commencé par l'examen du système gélatine-hydroxyde ferrique. Le produit de solubilité de Fe(OH)₃ est de l'ordre de 10⁻³⁸ à 18°, ce qui correspond à l'infime solubilité de 10⁻⁸ mol./g par litre dans l'eau pure.

Les sols ont été préparés avec de la gélatine électrodialysée laissant 0,01 0/0 de cendres.

Dans cet exposé, nous conserverons les notations générales indiquées dans le chapitre précédent au sujet de la méthode des mélanges.

Influence d'un excès de l'un des réactifs. — C'est pour éviter l'action d'un excès de l'un des réactifs, et en particulier l'action d'une variation d'acidité, que nous avons toujours utilisé des volumes égaux des deux solutions équimoléculaires S₁ et S₂, et que nous sommes partis de gélatine électrodialysée.

En fait, si l'on verse un excès, même important, de la solution ferrique ou de la solution ammoniacale dans le sol *géalino-ferrique* débarrassé de son précipité, on n'observe aucune précipitation supplémentaire. Le résultat est encore négatif si l'on ajoute un gros excès d'une solution de chlorure d'ammonium.

Il faut en conclure que la dispersion protégée, une fois réalisée, correspond à un état stable.

Mais si, pour provoquer la réaction chimique dans le sol, on emploie un excès net de l'un des réactifs, le seuil de précipitation est abaissé. Le résultat est analogue à celui qui a été obtenu avec le système gélatine-sélénite d'argent (1). Toutefois quand l'excès de l'un des réactifs est peu élevé, le déplacement du seuil de précipi-

tation devient complètement négligeable. Il est donc inutile de se préoccuper des variations accidentelles d'acidité, tout au moins en première approximation.

Influence de la température. — Après avoir préparé un sol à 10/1000 de gélatine électrodialysée nous l'avons refroidi à la température de la salle (10°), puis nous l'avons utilisé pour déterminer le seuil de précipitation à différentes températures comprises entre 10° et 80°. A 10° le sol est opalescent et visqueux, la méthode des mélanges est inapplicable.

Les seuils de précipitation ont été obtenus pour des concentrations moléculaires en hydroxyde N_2 de :

16,7.10⁻³ à 40°

19,4.10⁻³ à 60°

20,8.10⁻³ à 80°.

Nous n'avons pas opéré à plus haute température afin d'éviter des erreurs provenant d'une hydrolyse trop avancée du chlorure ferrique. On voit que le seuil de précipitation s'élève lentement en même temps que la température. Quand la concentration du sol en gélatine diminue beaucoup, l'influence de la température est de plus en plus faible. Elle devient négligeable aux grandes dilutions. Par exemple, lorsque la concentration initiale du sol gélatineux est de 0,5/1000, le seuil de précipitation est le même à 10° et à 80°.

Nous n'avons observé aucun changement quand le sol de gélatine a été maintenu à l'ébullition pendant 1/4 d'heure, puis refroidi à la température de l'expérience. Dans ce cas encore, le pouvoir de dispersion paraît plus stable et beaucoup mieux défini que l'indice d'or.

Variation du seuil de précipitation avec la concentration du sol en gélatine. — Les résultats précédents montrent qu'il convient d'opérer à température à peu près constante.

Nous avons opéré à deux températures 60° et 80° en faisant varier la concentration du sol en gélatine depuis 40/1000 jusqu'à 0,175/1000. Il est impossible d'appliquer, sans modifications, la méthode des mélanges à des sols dont la concentration est nettement supérieure à 40/1000 car le chlorure ferrique tend à provoquer une transformation de la gélatine, et rend le sol épais et visqueux.

D'autre part, nous n'avons pas retenu les résultats correspondant à des concentrations inférieures à 0,5/1000. En effet, pour d'aussi faibles concentrations, on est conduit à diluer considérablement le chlorure ferrique et celui-ci est presque complètement hydrolysé à 80°. Il se forme alors un sol d'hydroxyde ferrique *avant* le mélange final de sorte que la gélatine ne joue plus guère ensuite que le rôle de protection classique.

Les résultats obtenus à 60° et à 80° sont les mêmes aux grandes dilutions. Le tableau III résume les observations faites à 80°. On peut opérer sur des quantités supérieures pour augmenter la précision.

TABLEAU III.

C_i	C_f	$d = \frac{1}{C_f}$	v en cm ³	$N_2 \cdot 10^3$	N
1	2	3	4	5	6
40	33,3	30	0,80	22,2	0,066
20	16,6	60	0,75	20,8	0,125
10	8,30	120	0,75	20,8	0,25
8	6,64	150	0,75	20,8	0,313
5	4,15	240	0,70	19,4	0,466
4	3,32	800	0,60	16,7	0,50
2,5	2,08	480	0,50	13,9	0,666
2	1,66	600	0,40	11,0	0,666
1	0,83	1200	0,20	5,5	0,666
0,5	0,42	2400	0,10	2,8	0,666

Les notations y sont les suivantes :

Colonne 1 : concentration initiale C_i (en grammes de gélatine séchée à l'air pour 1.000 cm³ de solution).

Colonne 2 : concentration finale C_f des sols en gélatine, après le mélange.

Colonne 3 : dilution finale $d = \frac{1}{C_f}$

Colonne 4 : volume v des solutions normales S_1 et S_2 qui correspond au seuil de précipitation.

Colonne 5 : Nombre N_2 de molécules-gramme de $Fe(OH)_3$ protégées au seuil de précipitation dans un litre de sol.

Colonne 6 : Nombre N de molécules-gramme de $Fe(OH)_3$ protégées par 100 g de gélatine pesée séchée à l'air.

Les figures 3 et 4 représentent l'une les variations de N_d en fonction de C_f , l'autre celles de N en fonction de d .

La quantité N_d croît d'abord proportionnellement à la concentration finale en gélatine jusqu'à $C_f = 2,5/1000$. Ensuite elle varie peu. On n'observe pas de maximum comme avec le sélénite d'argent (1).

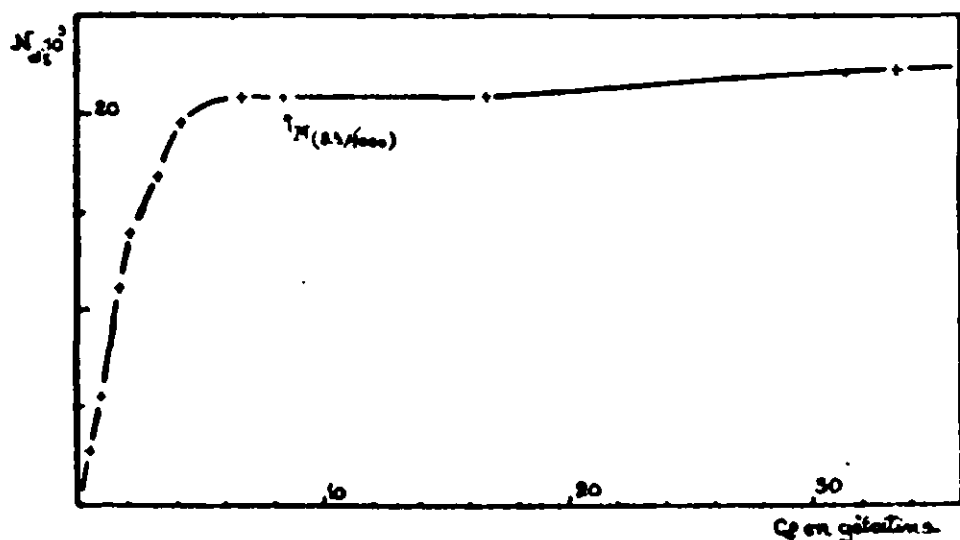


Fig. 3.

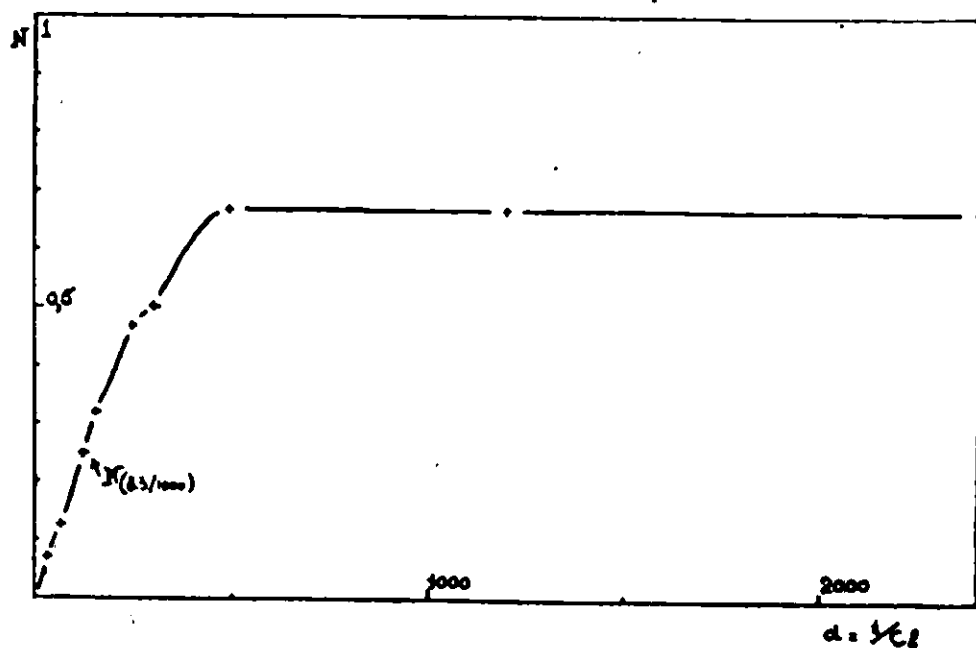


Fig. 4.

Les variations de N en fonction de d sont beaucoup plus intéressantes. On voit que N augmente rapidement avec la dilution pour atteindre la valeur constante $N = 2/3$. L'isotherme de 60° présente la même limite. Cette limite est intéressante au point de vue théorique, comme nous allons le montrer.

III. — Essai d'interprétation de la dispersion protégée.

Généralement on attribue le pouvoir protecteur ordinaire à la formation d'une ou plusieurs couches de molécules du colloïde stable autour des granules du corps dispersé et protégé. Le phénomène est sélectif puisqu'il nécessite une certaine affinité entre les molécules des deux colloïdes en présence. Mais il est caractérisé, au point de vue quantitatif, par sa grande variabilité. On conçoit en effet que le rapport des masses de la pellicule enrobante et du corpuscule enrobé doit dépendre de la grosseur moyenne des granules, de leur forme, du pH du milieu, etc... Un exemple typique, étudié par Zsigmondy, est l'indice d'or de la gélatine. Cet indice

dépend du mode de préparation du sol, de son âge, de la qualité de la gélatine, et même de la façon dont on effectue la mesure. Aucun caractère stœchiométrique net ne peut être mis en évidence.

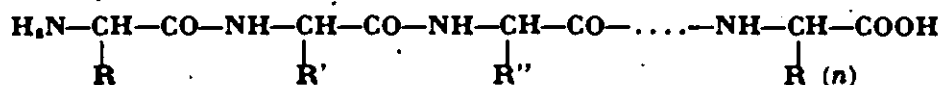
Le pouvoir protecteur classique n'est donc pas un *phénomène chimique* au sens strict du mot.

La dispersion protégée, elle aussi est sélective. Mais c'est un phénomène stable, bien défini. Le seuil de précipitation est à peu près indépendant de la qualité et des traitements physiques antérieurs de la gélatine. Quand la dilution du sol est suffisamment élevée, il ne varie pas avec la température.

D'autre part, quand la dilution du sol gélatineux varie entre les limites qui correspondent à celles du palier de la courbe (4), le rapport entre la masse du colloïde protecteur et celle du précipité dispersé reste constant. Ce rapport limite est le même pour des températures très différentes (10°, 60°, 80°). Il s'agit là d'un *net caractère stœchiométrique*.

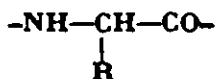
Ces résultats font penser que la dispersion protégée est probablement de *nature chimique*. Au sujet de la gélatine, on peut faire l'hypothèse suivante :

La gélatine est formée de longues chaînes aminées de la forme :



dans lesquelles les radicaux R, R', etc..., sont en nombre limité et souvent identiques (3) (4).

Ces chaînes sont vraisemblablement liées entre elles, dans l'espace, par des valences complémentaires qui partent d'un radical (CO) pour aboutir à un radical (NH) par l'intermédiaire de molécules d'eau, de sorte que l'ensemble présente une structure réticulaire dont le motif de répétition moyen est :



L'analyse des gels par les rayons X montre que cette ensemble n'est, au repos, doué d'aucun élément de symétrie, et que, sous l'influence d'actions extérieures orientées, une organisation analogue à celle d'un cristal apparaît. Parmi les actions orientées efficaces il faut citer la coulée et le séchage sur un plan, les déformations par traction. L'anisotropie du milieu se manifeste simultanément par l'apparition d'une biréfringence accidentelle.

La périodicité géométrique observée suivant la direction des chaînes permet de vérifier les hypothèses chimiques précédentes tant au point de vue qualitatif que quantitatif (5).

Quand la gélatine est à l'état de sol, les liaisons complémentaires qui unissent les molécules entre elles tendent à se relâcher, d'autant plus, d'ailleurs, que la dilution est plus grande. Il semble naturel d'admettre que la gélatine et l'hydroxyde ferrique se lient par échange d'une valence complémentaire entre le radical (CO), par exemple, et l'atome de fer. A la limite, quand la gélatine est complètement saturée, chaque motif de la gélatine doit retenir une molécule d'hydroxyde ferrique, et l'ensemble, qui ne peut plus donner de gel, précipite.

Dans l'hypothèse proposée, où une molécule d'hydroxyde s'associerait à un motif de répétition, nos résultats numériques conduisent à une valeur de la masse du motif de répétition moyen : $m = \times 130$ g.

En utilisant les résultats de l'analyse chimique de la gélatine donnés par Dakin (6), il est possible d'apprécier indépendamment cette même masse. On trouve approximativement $m = 85$ g. (Ce résultat correspond d'ailleurs à un échantillon différent du nôtre).

Des déterminations plus précises pourront être faites lorsqu'on saura fractionner la gélatine et opérer sur une substance dont le motif de répétition sera unique et bien défini.

Si nos hypothèses sont exactes, nous devons trouver des valeurs limites N égales à la précédente, ou multiples simples de celle-ci, pour d'autres hydroxydes protégés par la gélatine et suffisamment insolubles pour ne pas nécessiter de corrections de solubilité. La méthode nous donnera alors des renseignements précieux sur la structure des colloïdes stables et nous permettra, par exemple, de déterminer la masse du motif moyen d'un albuminoïde.

Conclusion. — Le pouvoir protecteur des colloïdes stables vis-à-vis de certains précipités minéraux susceptibles d'exister à l'état de sols prend un caractère simple lorsque l'action du colloïde protecteur se manifeste dès la formation du précipité, et non pas sur un sol à grains plus ou moins gros préparé à part. Dans ce dernier cas, qui est celui du *pouvoir protecteur* simple classique, aucun rapport stœchiométrique n'apparaît entre les masses de colloïdes protecteur et p^r

Dans le premier, au contraire, le colloïde protecteur agit sur un sol dont la dispersion est moléculaire; un *rapport stœchiométrique* net apparaît entre ces mêmes masses. Le phénomène est donc probablement de nature *chimique*. Pour désigner cette propriété on peut employer le terme provisoire de « pouvoir protecteur-dispersif » soulignant les analogies et les différences avec le « pouvoir protecteur » simple.

Le mécanisme probable du phénomène peut se résumer ainsi : en présence de gélatine, la molécule d'hydroxyde ferrique s'unit dès sa formation à la gélatine, à raison d'une molécule par motif de répétition, en donnant un complexe gélatino-ferrique.

(1) F. J. TABOURY, P. SEIGNEUR et A. HUGON. II. Pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine vis-à-vis de la formation d'un précipité. *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 431. — (2) F. J. TABOURY, P. SEIGNEUR et A. HUGON. — III. Étude expérimentale du rôle du pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine dans le mécanisme des précipitations périodiques. *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 434. — (3) D. SHEPPARD, *Se. Gelatin in photography*, Kodak, 1923. — (4) L. MEUNIER, *La gélatine*. Conf. n° 304. Centre doc. chim., Paris. — (5) J. J. TRILLAT, *Les applications des rayons X*. Presses Univ., 1930. — (6) H. D. DAKIN, *J. biol. chem.*, 1920, **44**, 449.

Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de Chimie Minérale.

N° 71. — Sur un ferri-acétate ferreux; par André CHRÉTIEN et Eakild LOUS (12.11.43).

Un acétate complexe renfermant du fer II et du fer III, rencontré en solution aqueuse au cours d'un travail antérieur, est isolé à l'état cristallisé.

Une première série de déterminations est décrite, faite en vue de déterminer la constitution du nouveau composé (pyrolyse — analyses chimiques diverses : dosages et combustions — cryoscopie).

Le corps renferme pour 1 at-g de fer II : 2 at-g de fer III, 6 groupements (CH_3CO_2), 2 OH et 4 mol-g d'eau.

Une solution aqueuse de chlorure ferreux en présence d'acide acétique et d'acétate de sodium ou de calcium devient rapidement rouge par barbotage d'air, tout en restant limpide. Le fer passe de la valence II à la valence III.

Cette oxydation ne se fait pas sous la seule action de l'oxygène. L'acétate la permet, même si la solution est concentrée en acide acétique. Il est probable que l'élément fer fait partie d'un complexe. Un nouvel équilibre d'oxydo-réduction est ainsi substitué à l'équilibre ferreux-ferrique (A. CHRÉTIEN et R. ROHMER, *Ann. Chim.*, 1943, **18**, 267-285).

L'objet de ce travail était d'isoler le composé formé et d'en préciser la nature.

Préparation. — La solution de départ est faite en ajoutant à 50 g d'eau : 6 g de chlorure ferreux tétrahydraté, 10 g d'acétate de calcium anhydre et 34 g d'acide acétique pour un total de 100 g. Elle est vert pâle. Cette solution (500 g) est chauffée au bain-marie vers 70°, dans un ballon, avec barbotage d'air par aspiration. Un réfrigérant à reflux par courant d'eau de la conduite évite la perte d'eau et d'acide acétique.

De très petits cristaux apparaissent après 1 heure environ. L'opération est prolongée pendant 6 heures au moins. Les cristaux formés sont alors séparés sur un filtre en verre fritté après refroidissement à la température du laboratoire, puis lavés à l'alcool à 95° et séchés sur une assiette poreuse.

500 g de solution donnent ainsi 25 g environ de fins cristaux, brun foncé, coloration rappelant celle du bioxyde de plomb.

Essais qualitatifs. — Le produit est soluble dans l'eau, mais la dissolution est relativement lente.

La solution est fortement colorée en rouge orangé.

La solution perd sa coloration intense par addition d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique, ou d'acide azotique. Si elle est diluée, la décoloration est pratiquement complète. Une solution concentrée passe du rouge brun foncé au jaune plus ou moins clair, coloration analogue à celle que donne le chlorure, le sulfate ou l'azotate ferrique. Ce fait milite en faveur de l'existence d'un complexe peu stable.

L'ammoniaque donne un précipité brun.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité bleu, ainsi que le ferricyanure, ce qui caractérise l'existence de l'élément fer bivalent et trivalent.

Le gaz sulfhydrique produit un précipité noir de sulfure SFe si le courant est rapide, de soufre si le courant est lent.

Après addition d'acide azotique, la solution reste parfaitement limpide si on y ajoute de l'azotate d'argent. Elle ne renferme donc pas de chlore.

Le fer ayant été éliminé après oxydation du fer II et addition d'ammoniaque, la solution reste limpide si on y ajoute de l'oxalate d'ammonium. Le calcium est donc absent.

Le produit cristallisé, mélangé à de l'anhydride arsénieux donne à chaud l'odeur du cacodyle, caractérisant le groupement acétique.

Les solutions se troublent par chauffe à 50°, puis un solide brun abondant est formé. Il s'agit d'hydroxyde de fer. Le même phénomène apparaît à la longue dès la température ordinaire. L'addition d'acide acétique, même en petite quantité, stabilise la solution; si l'acidité est suffisante, tout dépôt est évité, même à l'ébullition. Il est alors possible de concentrer la solution par évaporation; le sel étudié cristallise. Ce sel est ainsi facile à purifier. Le mieux est d'opérer en solution faiblement acétique, à température peu élevée (30° par exemple), sous pression réduite, à l'aide d'une trompe à eau, puis d'une trompe à vapeur de mercure.

Etude quantitative.

Dosage du fer. — Il est fait en deux fois: une manganimétrie donne le fer bivalent; une précipitation par l'ammoniaque après oxydation du fer bivalent par l'eau oxygénée fournit le fer total. Le fer trivalent est obtenu par différence.

Dosage de l'acétate. — Il est exécuté de la manière suivante (1):

L'acide acétique, déplacé par de l'acide ortho-phosphorique, est chassé par distillation et entraînement à la vapeur d'eau, puis dosé à l'aide d'une solution de soude N/10 exempte de carbonate; la phénolphthaléine sert d'indicateur.

La méthode nous a donné des résultats concordants et corrects en conduisant l'opération dans des conditions bien repérées: prise d'essai correspondant sensiblement à 35 cm³ NaOH N/10, dissoute dans 50 cm³ d'eau — addition de 30 cm³ d'acide o-phosphorique à 20 0/0 — condensation de 400 à 500 cm³ de liquide. Nous l'avons mise à l'épreuve à l'aide de l'acétate de sodium dihydraté R. P. Le groupement (CH₃CO₂) compte pour 43,4 0/0 dans ce sel. Deux dosages portant sur deux prises différentes ont donné respectivement: 43,3 et 43,6 0/0.

Les dosages du fer et de l'acétate ont été faits sur un sel brut et sur un sel recristallisé après dissolution dans de l'eau additionnée d'acide acétique et évaporation. De l'un à l'autre les résultats ne changent pas sensiblement. Le sel est donc un composé défini et il a une solubilité congruente. Voici seulement les nombres relatifs aux dosages de deux échantillons pour le sel brut et pour le sel purifié:

	g pour 100 g				complément à 100
	Fe _{II}	Fe _m	(CH ₃ CO ₂)	Total	
Sel brut.....	8,6	17,3	55,8	81,7	18,3
	8,4	17,8	55,1	82,3	17,7
Sel recristallisé.....	8,6	17,5	55,4	81,6	18,4
	8,6	17,8	54,1	80,5	19,5

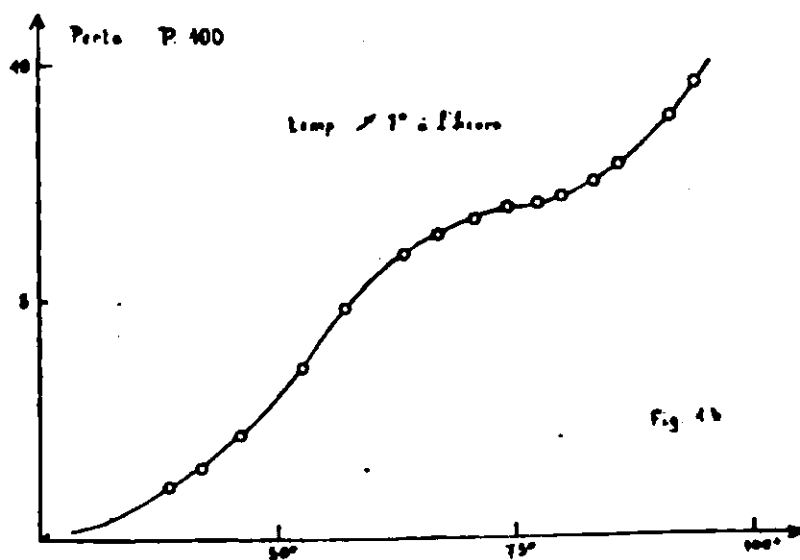
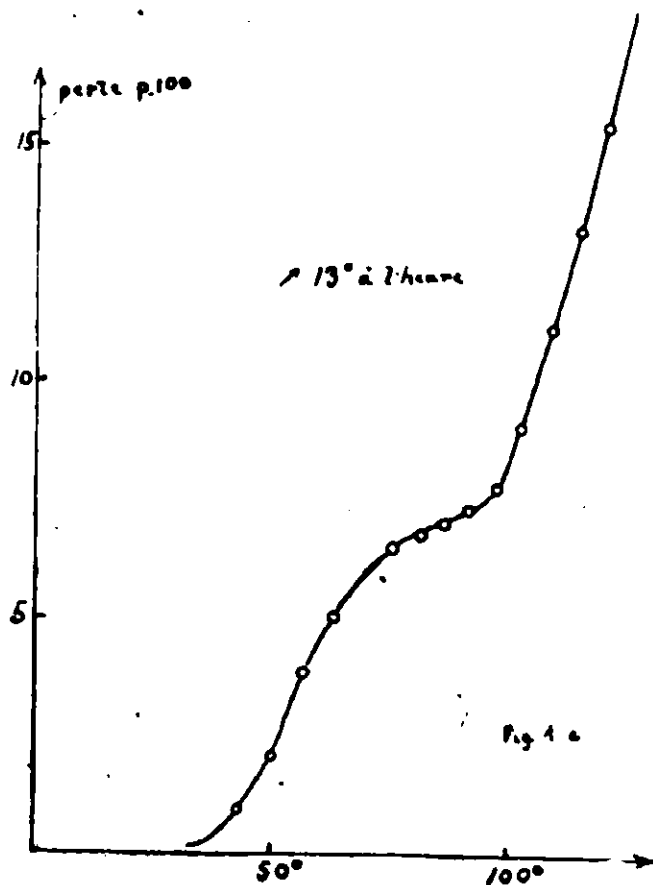
On voit que la somme du pourcentage du fer total et du pourcentage de l'acétate est en moyenne de 81,5 pour l'ensemble des quatre analyses reproduites ici. Le complément à 100, soit 18,5, peut correspondre à des molécules H₂O, à des groupements (OH), peut-être aussi à de l'oxygène.

Essais de déshydratation. — Notre but était tout d'abord de déterminer le degré d'hydratation du composé. Pour l'atteindre plus sûrement, l'opération a été faite dans un courant d'air sec. Elle a été conduite suivant les deux méthodes par variation de masse qui se complètent mutuellement: à température linéairement croissante en fonction du temps et à température constante. L'une et l'autre ont fait l'objet d'études antérieures des plus sérieuses et ont été appliquées pour de nombreux sels aux laboratoires de Guichard (2), Cornec (3) et Hackspill (4).

Essais à température linéairement croissante. — Le montage comporte un four électrique à enroulement dont le circuit a une coupure commandée par un régulateur thermique à dilatation de mercure. Le courant est maintenu coupé dans le circuit du régulateur par déplacement continu du contact mobile accompagnant la dilatation du mercure. Si le déplacement du contact mobile est uniforme, l'élévation de la température du four est linéaire. Cette condition est réalisée en produisant le déplacement du contact mobile par un mouvement d'horlogerie.

Le sel (1 à 2 g) est placé en couche mince dans la partie médiane du four. Le petit godet qui le contient est suspendu à la partie inférieure d'une balance à analyse. Un courant d'air desséché par traversée d'une couche de 3 cm d'acide sulfurique s'élève dans le four à raison d'une bulle par seconde. Les pesées sont faites à intervalle régulier (1 demi-heure à 1 heure) pour une tare fixe, sans interruption de la chauffe; seul le courant d'air est supprimé pendant la courte durée de la pesée.

Les expériences sont poursuivies depuis la température ambiante du moment (25° environ) jusqu'à la décomposition commençante du sel. Cette décomposition se manifeste par la mise en liberté d'acide acétique. Elle débute peu après 100°. L'élévation de la température est conduite assez lentement, de 7° à 13° à l'heure. La courbe traduisant la perte de masse en fonction du temps est régulière. En négligeant la période du début : très petite perte de masse (0,1 à 0,3 0/0) due au départ de l'eau-mère suivie d'un palier, la perte de masse, qui commence vers 35°, est relativement rapide tout d'abord, puis elle se ralentit et s'accélère à nouveau. Le ralentissement est plus fort quand l'élévation horaire de la température est diminué (fig. 1 a et b). A partir de 7° à l'heure, il prend l'allure d'un véritable palier. Ce palier commence quand la température atteint 70° environ. Il est l'indice de la formation d'un composé défini formé à partir du produit initial par perte d'eau.



Essais à température constante. — Un seul composé intermédiaire est décelé par les courbes de perte de masse en température croissante avant que se produise une mise en liberté d'acide acétique.

Nous avons suivi la perte de masse à température constante pour préciser la position du palier par rapport au produit initial ainsi que la stabilité thermique du composé correspondant au palier.

Quatre séries d'expériences ont été faites : à 70°, 75°, 78° et 85°. A cette dernière température, la courbe (fig. 2) ne montre qu'un point d'inflexion. La durée du palier est respectivement de 1 heure et de 2 heures à 78° et à 75°. A 70°, le palier se prolonge davantage encore, 4 heures au moins.

Le palier a une position fixe. Il correspond sensiblement à une perte de masse de 7,3 g pour 100 g de substance initiale, due à un départ d'eau seulement. Cette substance peut donc être considérée comme un sel hydraté défini qui perd assez facilement 7,3 0/0 d'eau. Cette déshydratation se fait sans changement de couleur appréciable.

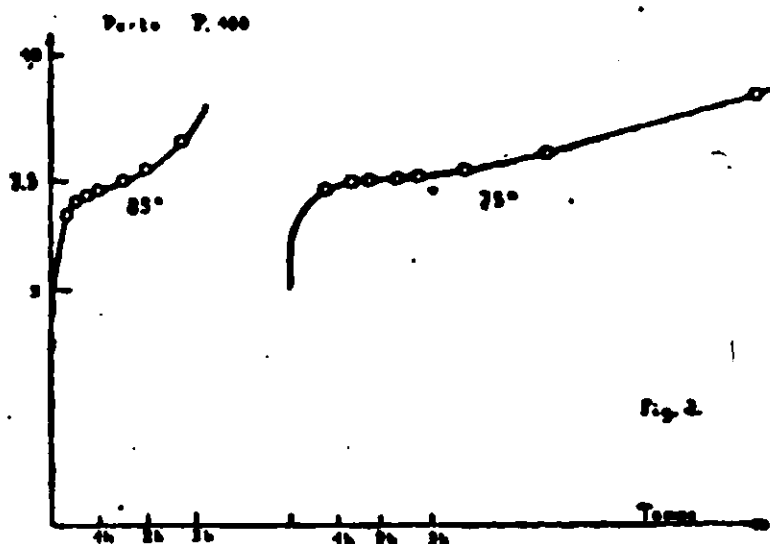
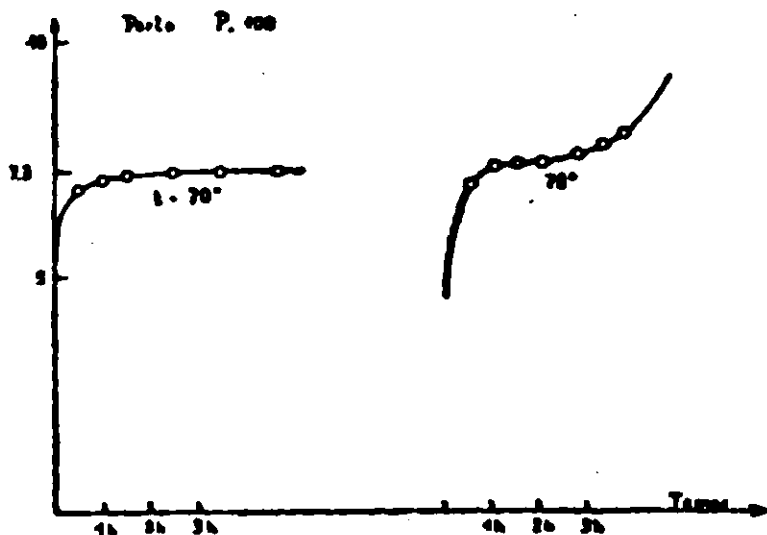


Fig. 2

Des essais ont été faits dans un courant d'azote sec au lieu d'air sec, le résultat n'a pas varié dans l'intervalle de température considéré ici.

La perte de masse qui suit le palier correspond tout d'abord à une mise en liberté d'acide acétique seulement. Nous l'avons constaté par de nouvelles expériences : les gaz sont envoyés dans une solution titrée de soude à la sortie du four. Les essais ont été poursuivis jusqu'à une perte de masse de 10,9-12,4 et 14 0/0 aux températures respectives de 100°, 110° et 125°. La perte de masse totale observée correspond toujours très sensiblement à la somme de l'eau correspondant au palier et de l'acide acétique dosé (exp. 1, 2, 3).

Si la chauffe est prolongée, il n'en est plus de même : la perte d'eau dépasse celle qui correspond à la perte d'acide (exp. 4, 5).

		I	II	III	IV		
t°	Durée de chauffe (heures)	Perte totale observée	Acide acétique libéré	Perte en eau pour le palier	Perte calculée (II + III)	Perte supplémentaire	
1	100°	4	10,9	8,3	7,3	10,6	.
2	110°	4	12,4	5,3	.	12,6	.
8	125°	2	14,0	6,4	.	13,7	.
4	.	4 1/2	20,8	11,8	.	19,1	1,7
5	120°	3 1/2	19,7	9,2	.	16,5	3,2

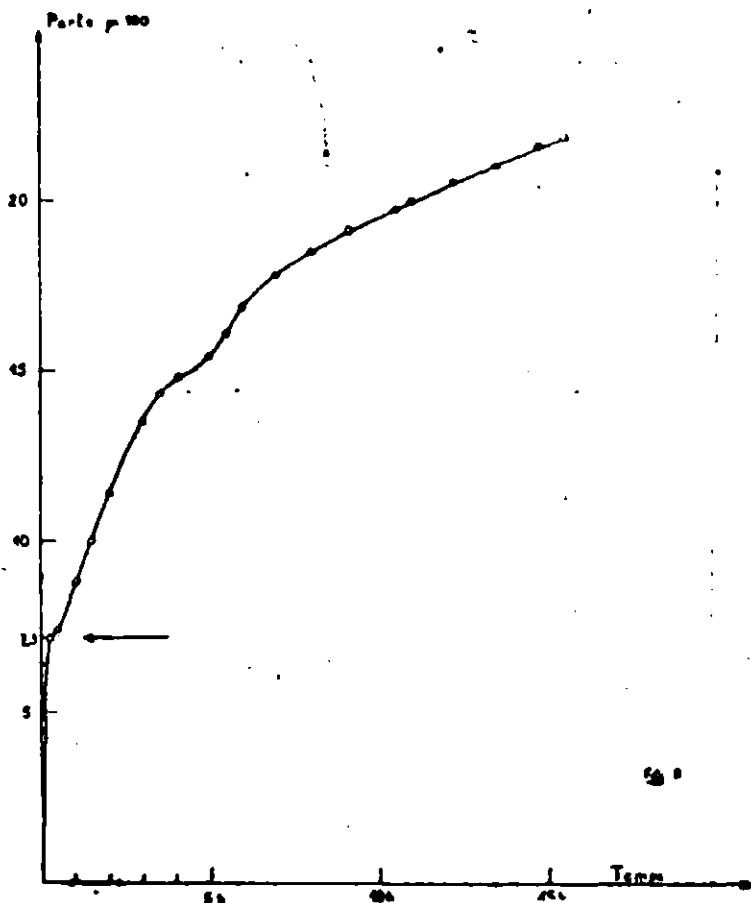
De nombreuses expériences ont été faites en vue de rechercher si un nouveau composé défini ne serait pas décelé par un palier de masse.

La diminution de masse du corps a été suivie à 8 températures constantes allant de 90° à 255°.

Les courbes se partagent en deux groupes :

— Celles relatives aux plus basses températures (fig. 3) (jusqu'à 102°) montrent un coude qui s'ouvre à mesure que la température est plus élevée. Ce coude correspond au palier à 7,3 0/0 rencontré de 70° à 78°. Elles montrent de plus un changement de direction pour une diminution de masse de 15 0/0 environ.

Pour préciser la nature du phénomène correspondant à cette nouvelle anomalie, une technique plus soignée eût été nécessaire. Nos moyens ne nous le permettaient pas.



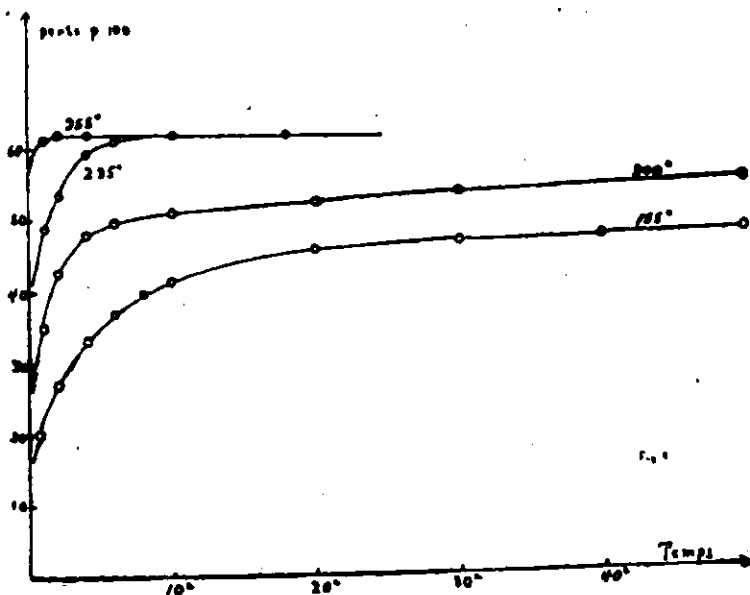
— Les courbes relatives aux températures les plus élevées (fig. 4) ont une allure toute différente des précédentes : la diminution de masse est toujours brutale dès le début, puis elle se ralentit. Après 1 heure, elle est respectivement de 20, 35, 49 et 61 0/0 aux températures de 155°, 200°, 235° et 255°. Un même palier de masse est atteint rapidement à 255° (en 2 h) et beaucoup plus lentement à 235° (en 10 h). Il correspond à une perte totale de 62 g 0/0.

Après 50 h, la perte n'atteint encore que 49 0/0 à 155° et 56 0/0 à 200° et elle continue.

Le produit correspondant au palier pour la perte totale de 62 0/0 est une poudre brune légèrement violacée, anhydre. Le fer y est dosé après dissolution dans l'acide chlorhydrique, précipitation par l'ammoniaque et calcination modérée. Les nombres obtenus pour plusieurs échantillons sont concordants : ils sont toujours très voisins de 70,5 0/0.

Ce nombre ne correspond exactement à aucun des pourcentages relatifs aux oxydes de fer Fe_2O_3 (77,7), Fe_3O_4 (70) et $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (72,4) ; se rapproche le plus du

Ce produit est attiré par un aimant et nous ne sommes pas arrivés à le fractionner de cette manière. D'autre part, au microscope polarisant la plus grande partie des cristaux est opaque avec un éclat métallique. Quelques cristaux sont transparents et restent « éteints » entre nicols croisés bien que n'ayant pas de forme extérieure cubique.



Des expériences de pyrolyse du produit initial ont été faites à 260° dans un courant d'azote sec, au lieu d'air sec comme les précédentes. Ici encore, un palier est atteint rapidement, et pour une diminution de masse sensiblement la même que précédemment : 61,9 0/0. Mais le résidu apparaît d'une nature différente.

Il est franchement noir au lieu de brun violacé.

Une faible partie (1,5 0/0 environ) est insoluble dans l'acide chlorhydrique ($d = 1,18$) bouillant. Elle brûle sans laisser de résidu. C'est du carbone.

La partie soluble dans l'acide chlorhydrique est ferro-magnétique. Son titre en fer est de 72 0/0, nombre très voisin de celui qui correspond à la magnétite.

Tous ces faits nous permettent d'envisager le composé étudié comme un ferri-acétate ferreux hydraté.

Par action de la chaleur, le composé perd tout d'abord de l'eau, puis de l'acide acétique seulement, de l'eau est éliminée à nouveau simultanément.

Le résidu final est formé d'un mélange d'oxyde ferrique et de magnétite, si la pyrolyse est faite dans l'air. L'oxyde ferrique y est probablement cubique.

Il est formé de magnétite si la pyrolyse est faite dans l'azote. La présence d'une petite quantité de carbone libre dans cette magnétite s'explique par la dissociation de l'oxyde de carbone provenant de la décomposition de l'acétate. Cette dissociation est catalysée, par le fer « réduit » seul, le sesquioxyde étant inerte d'après F. Olmer (5).

L'absence de carbone dans le produit obtenu par pyrolyse dans l'air s'accorde avec la conclusion de F. Olmer, le fer réduit ne pouvant plus subsister.

Analyse élémentaire. — Les résultats des essais de déshydratation et de pyrolyse, associés à ceux des dosages (fer et groupement acétique) laissent une lacune de 11,5 0/0 dans la composition du corps étudié :

Fer total.....	26,2	} g 0/0
Groupement acétique.....	55,0	
Eau.....	7,8	
	88,5	

Pour combler cette lacune, qui ne peut être due qu'aux éléments hydrogène et oxygène, nous avons eu recours à une combustion dans l'oxygène.

L'opération est conduite comme s'il s'agissait d'un corps purement organique non azoté, avec pesée séparée de l'eau et du gaz carbonique formés. La combustion a été faite en double. Voici les nombres :

	H	C	
1 ^{re} combustion	4,5	23,3	g 0/0
2 ^e combustion	4,43	23,0	

D'où le pourcentage des différents éléments contenu dans le corps :

Fe		H	C	O (par différence)
26,2		4,43	23,0	46,4
Fe _{II}	Fe _{III}			
8,6	17,6			

Ce qui donne en atomes-grammes :

0,155	0,315	4,4	1,92	2,9
-------	-------	-----	------	-----

d'où les rapports atomiques ramenés à 1 at.-g de Fe_{II} :

$$1 : 2,03 : 28,4 : 12,8 : 18,7$$

La formule la plus simple est donc :



Le dosage du fer, celui du groupe acétique et la perte d'eau correspondant au palier de déshydratation donnent :

	Fe _{II}	Fe _{III}	CH ₃ COO-	H ₂ O
g 0/0.....	8,6	17,6	55,0	7,0
Atomes-grammes.....	0,155	0,315	0,932	0,39
Rapports atomiques bruts.....	1	2,02	6,02	2,51
Rapports atomiques arrondis.....	1	2	6	2,5

Le corps renferme ainsi pour 1 at.-g de fer bivalent : 2 at.-g de fer trivalent, 6 groupements acétiques, et 2,5 mol.-g d'eau, très probablement de « cristallisation ».

23 at.-g d'hydrogène (18 + 5) et 14,5 at.-g (12 + 2,5) d'oxygène sont ainsi utilisés alors que la combustion en a manifestés respectivement 28 et 19 ou 18. Il reste de disponible 5 at.-g d'hydrogène et 4,5 ou 3,5 at.-g d'oxygène. Pour l'oxygène qui est dosé par différence, il est très probable que ce nombre s'arrondit en réalité à 4. Cette disponibilité correspond vraisemblablement à des groupements (OH) avec peut-être 1 ou 1,5 mol.-g d'eau de « constitution ».

La formule suivante est compatible avec les résultats de l'analyse chimique.



Il ne nous est pas possible d'envisager une formule de constitution reposant sur ces seules données. Trop d'inconnues subsistent. Des mesures physiques seraient nécessaires pour préciser davantage. En particulier, pour les solutions aqueuses : détermination du nombre d'ions, du poids moléculaire.

Notons cependant qu'un travail récent relatif à une étude spectrale sur l'absorption de la lumière entre 200 et 700 μ par divers sels ferriques en solution aqueuse, ou dans l'acide correspondant conclut à l'existence du groupement complexe $\text{Fe}_n(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ pour les solutions d'acétate ferrique dans l'acide acétique très concentré (10 mol.-g/l).

Ce groupement est d'ailleurs considéré comme très peu stable (A. v. Klsa, J. Abraham et I. Hogodús) (6).

Notons que si ce groupement est ionisé, on peut concevoir qu'il est associé à un cation trivalent de la forme $\left[\text{Fe}_m \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ (\text{OH})_2 \\ \text{Fe}_n \end{smallmatrix} \right]^{+++}$. L'ensemble correspondrait à nos résultats expérimentaux à 0,5 mol.-g d'eau près.

On aurait pu penser à l'existence d'un groupement neutre électrolytiquement tel que $\left[\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right] \cdot \text{H}_2\text{O}$, en faisant intervenir un « pont » d'oxygène. Cette conception n'est pas nouvelle. Elle a déjà été envisagée à propos de l'oxydation spontanée de l'hydroxyde ferreux (Deiss et Schikorr) (7).

Nous n'avons pas trouvé de solvant utilisable pour le composé étudié en vue de déterminer son poids moléculaire.

Le corps est fort peu soluble dans l'acide acétique, l'alcool éthylique et l'alcool méthylique, qui ne se colorent que très faiblement. Il est tout à fait insoluble dans le benzène, l'acétate d'éthyle, l'acétate d'amyle, le chloroforme, l'ammoniac liquide. Le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique, l'oxyde SO_2 liquide le décomposent avec formation d'un précipité.

Les solutions aqueuses fraîches donnent une bonne courbe cryoscopique. Les

de 3 à 1 g 0/0. Ce qui donne en extrapolant un nombre voisin de 108 pour une concentration nulle.

* La formule la plus simple déduite de l'analyse correspond à un poids moléculaire de 643.

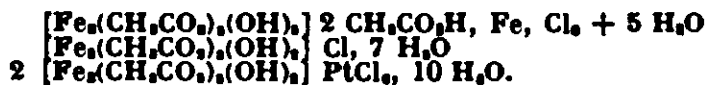
L'écart considérable entre les deux nombres (le premier est le 1/6^e du second) montre que la molécule est scindée en de nombreux ions, ce qui fait penser à l'intervention de plusieurs réactions successives, par hydrolyse sans doute. Les solutions aqueuses donnent d'ailleurs un abaissement cryoscopique variable avec le temps. Ainsi pour une concentration initiale de 2 g pour 100 g, l'abaissement passe de 0,23 à 0,24 après 12 h et à 0,32 après 7 jours.

Ce travail n'est qu'une étape dans la connaissance de la constitution du corps que nous avons isolé. D'ailleurs un nouveau travail qui doit compléter largement le précédent est déjà en cours dans notre laboratoire : étude magnétique — spectre de rayon X — examen optique — déterminations cristallographiques — mesures de conductibilité. Il porte sur le corps lui-même et sur ses produits de pyrolyse.

La bibliographie fait intervenir une quinzaine au moins de composés cristallisés, solubles dans l'eau, avec coloration rouge intense, considérés comme des acétates complexes de fer III. Ces composés sont presque toujours préparés en milieux aqueux à partir de l'acide acétique, de l'acétate de sodium — ou de leur mélange — du chlorure ferrique ou, plus rarement de l'hydroxyde ferrique. Les formules reposent uniquement sur des analyses chimiques : dosage du fer, du groupement acétique, du chlore. Les publications s'échelonnent de 1904 à 1936, la plupart sont de Weinland et collaborateurs; leur origine est une étude sur la solution officinale d'acétate ferrique. Il est difficile de comparer d'une façon rationnelle les nombreux mémoires même ceux d'un auteur donné tant sont différentes les méthodes de préparation des composés obtenus.

Les conclusions sont discordantes et souvent rectifiées d'un mémoire à un autre. Cependant, l'existence d'un ensemble comportant 3 at-g de Fer est communément admise.

Weinland (8) associe habituellement dans cet ensemble 6 groupements acétiques et 2 oxydhydes aux 3 at-g de Fer. Mais le reste de la molécule prend une forme vraiment singulière. Ainsi, les formules suivantes sont indiquées entre beaucoup d'autres, car de très nombreux dérivés sont signalés :



Funk et Demmel (9) considèrent d'autre part que l'ensemble « triferrique » renferme seulement 6 groupements acétiques si les composés sont obtenus en milieu anhydre. Ils considèrent alors la formule $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6 \text{Cl}_2, \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, déjà envisagée par Weinland, et admettent la possibilité de formation de sels basiques comportant l'ensemble $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{OH})$ en traitant le sel précédent par l'alcool méthylique ou éthylique ou par l'acétone.

(1) M. BOLL et J. LEROIX, *Précis d'analyse chimique*, t. 3, p. 75. — (2) M. GUICHARD, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1925, 37, 62. — (3) J. SCHREIBER, *Th. Univ. Strasbourg*, 1929. — (4) E. STEMPFEL, *Th. Univ. Strasbourg*, 1929. — (5) F. OLMER, *Th. d. Sc. Strasbourg*, 1941. — (6) A. V. KISS, *Z. anorg. Chem.*, 1940, 244, 98. — (7) DEISS et SCHIKORR, *Z. anorg. Chem.*, 1928, 178, 32. — (8) WEINLAND et GUSSMANN, *Ber.*, 1909, 42, 8881. — (9) H. FUNK et M. DEMMEL, *Z. anorg. Chem.*, 1936, 227-294.

N° 72. — Action du fluorure de silicium sur l'acide nitrique et les oxydes d'azote N_2O et N_2O_5 ; par Roger CAILLAT (21.12.43).

Nous avons mis en contact du fluorure de silicium très pur et successivement de l'acide nitrique, de l'hydride azotique solide, de l'anhydride azotique dissous dans du peroxyde d'azote, du peroxyde d'azote. Dans ces conditions, contrairement aux indications de Kuhlmann (1), il ne se forme pas de combinaison entre F_2Si et NO_2H , N_2O_5 , N_2O_4 .

D'après un article de Kuhlmann (1), le fluorure de silicium se combine avec N_2O_5 et N_2O_4 et en particulier est absorbé en grandes quantités par l'acide nitrique concentré sans donner lieu à une précipitation de silice même après dilution et saturation par les alcalis. Nous avons étudié ces réactions. Nous avons conclu de nos essais que dans les conditions indiquées il ne se forme pas de combinaison entre F_2Si et NO_2H , N_2O_5 ou N_2O_4 .

Préparation du fluorure de silicium. — La préparation est effectuée suivant la méthode ordinaire (4). Avant son utilisation dans les essais qui suivent, le fluorure de silicium est resublimé du piège à gaz où on l'a recueilli à un second. Un système approprié de robinets permet d'éliminer la tête et la queue de sublimation.

Action du fluorure de silicium sur l'acide nitrique. — Un tube d'une capacité de 50 cm³ environ et muni d'un robinet à chacune de ses extrémités est rempli de fluorure de silicium par déplacement d'air à l'abri de l'humidité. Les robinets sont fermés et le tube est placé verticalement au-dessus d'un bûcher contenant de l'acide nitrique dans lequel plonge la tige du robinet inférieur. Le robinet supérieur est soudé à un entonnoir par lequel on verse de l'acide nitrique. On peut ainsi laver le gaz en manœuvrant convenablement les robinets ou le laisser au contact de l'acide nitrique un certain temps.

Si on utilise l'acide nitrique concentré, obtenu en chassant les vapeurs nitreuses d'un acide fumant par un courant d'oxygène, aucune absorption n'est observée. Si on dilue l'acide, même légèrement, par exemple à raison de 1 cm³ d'eau pour 50 d'acide, on observe immédiatement une absorption violente et une précipitation de silice due à l'hydrolyse.

Préparation de N₂O, et action sur F₂Si. — Nous avons préféré la méthode de Berthelot, modifiée par Guntz et Martin (2), qui consiste à faire agir P₂O₅ sur NO₂H.

L'appareil, entièrement en verre, comprend un large tube à bouchon rodé, communiquant par un conduit latéral avec deux pièges à gaz soudés en série. On introduit dans le tube refroidi par un mélange glace/chlorure de calcium, 40 g d'acide nitrique concentré obtenu à partir d'un acide nitrique fumant en chassant les vapeurs nitreuses par un courant d'oxygène et on ajoute peu à peu, en ayant soin d'agiter en même temps, 40 g de P₂O₅. On évite soigneusement tout échauffement local, qui se signale immédiatement par un dégagement important de vapeurs nitreuses.

A la fin de l'opération le produit de la réaction a l'aspect d'une gelée. On refroidit le premier piège à gaz et on chauffe doucement le tube contenant la gelée au-dessus d'un bain-marie. On veille à ne pas dépasser la température de 35° au-dessus de laquelle N₂O, se décompose.

Dans ces conditions, on recueille N₂O, en très beaux cristaux incolores de grande taille, bien formés, que l'on purifie par une seconde sublimation avant de les mettre en contact avec du fluorure de silicium dans un piège à gaz refroidi par l'air liquide.

Le mélange des deux solides est ramené lentement à la température ordinaire. Il reste finalement des cristaux de N₂O, qui semblent inchangés. On les dissout dans quelques cm³ d'eau. On évapore; il ne subsiste aucun résidu. Il semble donc qu'aucune combinaison n'ait eu lieu. Nous avons pensé établir ce fait plus solidement en étudiant thermiquement les mélanges N₂O,/F₂Si. Mais la tension de sublimation de F₂Si atteint la valeur d'une atmosphère à — 87° tandis qu'à cette température celle de N₂O, est nulle. Le seul phénomène thermique observable est donc la sublimation de F₂Si et l'essai revient à faire passer un courant de fluorure de silicium sur N₂O, solide, le contact se faisant à la température ordinaire dans la partie supérieure du piège à gaz. L'étude thermique ne peut donc donner aucun renseignement quant à la formation d'un composé entre F₂Si et N₂O,.

L'essai a été repris à l'aide du dispositif suivant : trois pièges à gaz sont soudés l'un après l'autre. Celui du centre contient des cristaux de N₂O, à la température ordinaire. Celui de droite contient du fluorure de silicium solide qui se sublime à travers le tube central pour se condenser dans celui de gauche refroidi par l'air liquide. Dans ce dernier cas également, il reste finalement des cristaux de N₂O, qui semblent inchangés. On les dissout dans quelques cm³ d'eau, on évapore, il ne subsiste aucun résidu.

Action de F₂Si sur N₂O, dissous dans N₂O. — Nous avons confirmé ce résultat en faisant agir du fluorure de silicium sur N₂O, en solution dans N₂O,. Pour préparer cette solution, il suffit de détruire en partie N₂O, par un léger chauffage. Il se forme N₂O, qui dissout N₂O, restant. La solution orangée obtenue est traversée à la température ordinaire par un courant lent de fluorure de silicium. Aucune absorption n'est observée. La solution évaporée ne laisse pas de résidu.

Action de F₂Si sur N₂O. — Préparation de N₂O,.

N₂O, est obtenu très pur et très commodément par oxydation de NO, préparé suivant la méthode de Yves Longl (3), du Laboratoire de M. Chrétien.

On place dans un ballon de 500 cm³, muni d'un bouchon rodé et creux, soudé à une ampoule à brome, 150 cm³ d'une solution saturée de sulfate ferrique à 20/0 d'acide sulfurique. L'ampoule à brome contient une solution saturée de NO,Na que l'on verse goutte à goutte. L'opération se fait à la température ordinaire. Il se forme du nitrite de fer, qui s'hydrolyse en donnant NO₂H, qui se détruit aussitôt :



Le gaz dégagé s'échappe par une tubulure latérale et est oxydé par un courant d'oxygène arrivant latéralement par un tube fin avant d'être condensé dans l'air liquide, ce qui évite tout dégagement désagréable de vapeurs nitreuses.

Lorsque l'on revient à température ordinaire, on obtient ainsi un liquide bleu, que l'on sèche sur P₂O₅ plusieurs heures et que l'on distille entre 20° et 25°. Puis on fait barboter un courant lent d'oxygène en refroidissant par le mélange glace-

chlorure de calcium. On obtient alors un liquide rouge orangé qui bout à 20°. Toutes ces opérations sont faites dans des appareils entièrement en verre.

Action de F_2Si sur N_2O_4 . — N_2O_4 est refroidi vers - 20° et traversé par un courant lent de F_2Si , pendant plusieurs heures. On ne constate pas d'absorption. Le produit final repris par l'eau et évaporé ne laisse aucun résidu.

Conclusion. — On peut conclure de ces essais que, contrairement aux indications de Kuhmann (1), il ne se forme pas de combinaison dans ces conditions entre F_2Si et NO_2H , N_2O_4 ou N_2O_5 .

(1) KUHLMANN, *Ann. Chim. Phys.*, 1841, p. 8-2-116. — (2) GUNTZ et MARTIN *Bull. Soc. Chim.*, 1909 5, 1004. — (3) Yves LONGI, *Thèse Fac. Strasbourg*, 1943. — (4) MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, tome II, p. 417.

(Laboratoire de Chimie minérale
de la Faculté des sciences.)

N° 73. — Action du fluorure de silicium sur les acides boriques et sulfurique; par Roger CAILLAT (21.12.43).

Nous avons fait réagir le fluorure de silicium sur les acides boriques BO_2H_3 , BO_2H , $BO_2O_2H_2$. F_2Si s'hydrolyse. La réaction d'hydrolyse est suivie de réactions complexes des produits en présence les uns sur les autres. Le fluorure de silicium s'hydrolyse également par passage dans l'acide sulfurique de densité inférieure à 1,53.

Berzéllus (1) a signalé que l'acide borique absorbait 129 0/0 de son poids de fluorure de silicium. Nous avons étudié l'action du fluorure de silicium sur BO_2H_3 , BO_2H , $B_2O_2H_2$, B_2O_3 .

On obtient BO_2H en maintenant à l'étuve entre 100° et 105° jusqu'à poids constant de l'acide orthoborique.

On opère de même pour $B_2O_2H_2$, mais à 140°.

B_2O_3 est préparé en versant de l'acide borique fondu sur une plaque froide.

L'appareil où se fait le contact entre F_2Si et le produit solide étudié comprend essentiellement un tube vertical obstrué par une plaque en verre fritté perméable aux gaz et où la poudre cristalline est déposée. Ce tube est amovible et peut être pesé à la balance de précision. Il est continuellement traversé par un courant de fluorure de silicium sublimé à partir d'un premier piège à gaz placé avant le tube où se fait le contact jusqu'à un autre piège placé après le tube et refroidi par l'air liquide.

Lorsque tout le fluorure est passé dans le second piège à gaz, on le resublime encore à travers le tube de contact dans le premier, et ainsi de suite.

On a déterminé de cette façon pour BO_2H_3 , BO_2H , $B_2O_2H_2$ des augmentations de masse allant de 30 à 50 0/0 en huit ou dix heures.

On n'a pas constaté d'action sur B_2O_3 .

En présence d'un des acides BO_2H_3 , BO_2H , $B_2O_2H_2$, le fluorure de silicium est transformé en silice et en acide fluorhydrique qui imbibent le solide réagissant et dont il distille quelques gouttes dans les pièges à gaz à la fin de la réaction.

Nous avons examiné le produit de la réaction au microscope. La poudre apparaît agglomérée, vraisemblablement à la suite de la formation de FH. On observe nettement des gouttelettes dans lesquelles naissent des cristaux par évaporation.

Aucun de ces phénomènes n'a lieu pour B_2O_3 .

Le produit abandonné un certain temps au dessiccateur redevient pulvérulent et on constate en même temps que la silice a disparu avec FH en redonnant du fluorure de silicium.

Il s'agit vraisemblablement d'une hydrolyse aux dépens de l'eau de constitution des acides boriques.

Ce fait est assez remarquable. Rappelons en effet que BO_2H_3 ne perd pas d'eau sur SO_3H_2 à température ordinaire (2), pas plus que sur SO_3H_2 , 97 0/0 à 25° (3). Myers (4) signale même qu'au-dessous de 100° l'acide borique ne perd pas de poids en présence de P_2O_5 .

Nous avons cherché à notre tour à faire réagir N_2O_4 sur SiF_4 . Le peroxyde d'azote présente l'avantage d'assurer un bon contact avec le solide réagissant. Dès qu'il s'hydrate, lorsqu'on l'expose à l'air, par exemple, de rouge orangé il devient bleu vert.

On enferme dans un tube scellé pendant une journée du peroxyde d'azote liquide et successivement BO_2H_3 , BO_2H , $B_2O_2H_2$. Le peroxyde d'azote est resté rouge. Le tube est ouvert, N_2O_4 est chassé par un courant d'air et le solide restant est repris par l'eau. On cherche l'ion NO_2^- dans la solution obtenue à l'aide du réactif nitron. Il n'est pas présent. Dans d'autres essais, on laisse plusieurs jours à la température ordinaire N_2O_4 gazeux en contact avec BO_2H_3 , BO_2H , $B_2O_2H_2$, contenus dans un tube taré. Le tube n'augmente pas de poids.

Ainsi cette eau de constitution ne réagit pas sur N_2O . F_2Si apparaît donc dans cet essai comme un déshydratant énergique.

Nous avons pensé préciser ce pouvoir déshydratant en étudiant l'action de F_2Si sur l'acide sulfurique plus ou moins dilué. On condense le fluorure de silicium dans l'air liquide et on le laisse s'échapper doucement à travers un barboteur contenant de l'acide sulfurique de densité variable. On pèse le barboteur avant et après chaque essai. On constate une augmentation de poids en même temps que l'apparition d'un précipité de silice dès que la densité de l'acide sulfurique s'abaisse au-dessous de 1,53, ce qui correspond à 50° Baumé ou encore à 62,5 0/0 de SO_3H_2 .

Le fluorure de silicium est donc capable d'utiliser pour sa hydrolyse l'eau retenue par un corps hygroscopique tel que l'acide sulfurique ou l'anhydride borique.

Malheureusement la réaction



est exothermique et dégage 67.000 calories (5), ce qui correspond à 33.500 calories pour chaque molécule d'eau. Remarquons que les molécules d'eau retenues par l'acide sulfurique à 62,5 0/0 ne possèdent cependant qu'une énergie de 3.700 calories chacune.

Si, en première approximation, on s'en tenait simplement au principe du travail maximum, on pourrait s'attendre à ce que le fluorure de silicium s'hydrolyse dans un acide sulfurique de concentration supérieure.

Nous avons rapproché de cela le fait que F_2Si se dissout dans l'alcool contenant jusqu'à 8 0/0 d'eau sans s'hydrolyser (6).

Il est beaucoup plus difficile de comparer l'énergie des molécules d'eau engagées dans l'acide borique suivant :



et qui s'élève à 5.600 calories pour chacune d'elles, avec l'énergie qu'elles libèrent par réaction avec le fluorure de silicium; dans ce cas, l'acide fluorhydrique formé peut réagir aussi bien sur l'acide borique en donnant BF_3H que sur le fluorure de silicium en donnant SiF_4H_2 , qui attaque lui-même l'acide borique.

Ajoutons que l'action de FH sur $\text{B}_2\text{O}_3\text{H}_2$ n'est pas encore éclaircie (7 et 8), et c'est dans ce sens que nous avons poursuivi notre travail.

Conclusion. — Le fluorure de silicium s'hydrolyse aux dépens de l'eau de constitution de l'acide borique; il se forme de la silice et de l'acide fluorhydrique qui, réagissant sur les produits en présence, donne lieu à des réactions complexes, dont l'une, celle sur l'acide borique, est mal connue.

Le fluorure de silicium s'hydrolyse également par passage dans de l'acide sulfurique de densité inférieure à 1,53, ce qui correspond à 50° Baumé ou 62,5 0/0 de SO_3H_2 .

(1) BERZÉLIUS, *Pogg. Ann.*, 1824, 1, 172. — (2) J.-A. ROSE, *Beitrage zur Kenntnis der Borsäure. Dissert.* Erlangen, 1902, p. 74. — (3) E. LÖWENSTEIN, *Z. Anorg. Chem.*, 1909, 83, 124. — (4) MYERS, *J. Chem. Soc.*, 1917, 111, 178. — (5) HAMMERL, *C. R.*, 1880, 90, 812. — (6) KNOP, *J. Prakt. Chem.*, 1858, 1, 74. — (7) TRAVERS et MALAPRADE, *C. R.*, 1928, 187, 765 (2). — (8) TRAVERS et MALAPRADE, *C. R.*, 1928, 187, 891 (2).

Laboratoire de Chimie minérale
de la Faculté des sciences.)

N° 74. — Étude de la conductibilité électrique du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ vitreux et cristallisé; par M. Merc FOEX (25.2.44).

La conductibilité électrique des verres et des produits cristallisés du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ évolue généralement, en fonction de la température, suivant la loi de Rasch et Hinrichsen

$\rho = A e^{\frac{B}{T}}$ (ρ , résistivité, A et B constantes, T température absolue). Des anomalies mettent en évidence les différentes transformations se produisant dans le système. La conductibilité, très faible pour la silice pure, augmente rapidement avec la teneur en oxyde de sodium; en outre, les courbes isothermes obtenues en fonction de la composition, pour les produits cristallisés, présentent deux maxima correspondants aux composés définis $2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. La résistivité des produits cristallisés est plus grande que celle des verres correspondants; le rapport de ces résistivités relativement petit pour la silice est très important pour les silicates de sodium (10^4 à 10^6 fois dans certains cas).

Cette étude a pour objet l'établissement, à diverses températures, de la conductibilité électrique des verres du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, ainsi que de celle des produits cristallisés obtenus par dévitrification des verres précédents.

Antérieurement, Gehlhoff et Thomas (1) ont déterminé la température à laquelle les verres silico-sodiques, de diverses compositions, atteignent une résistivité de 10^8 ohms. Cette température est d'autant plus élevée que la teneur en alcali est plus grande.

Fulda (2) a établi, à la température ordinaire, la conductibilité électrique d'un certain nombre de verres du système SiO_2 - Na_2O . La conductibilité augmente rapidement avec la teneur en oxyde de sodium.

Bryson (3) a étudié la conductibilité électrique de quelques verres silico-sodiques, entre 550°C et 1200°C , c'est-à-dire à des températures où ces verres sont plus ou moins fluides.

Enfin Schwarz et Halberstadt (4) ont déterminé, en fonction de la température, la conductibilité électrique de 3 verres silico-sodiques (66,70 et 79,5 0/0 SiO_2 , en poids) ainsi que celle de 5 produits cristallisés (54,7, 62,2, 66, 70 et 79,5 0/0 SiO_2 , en poids).

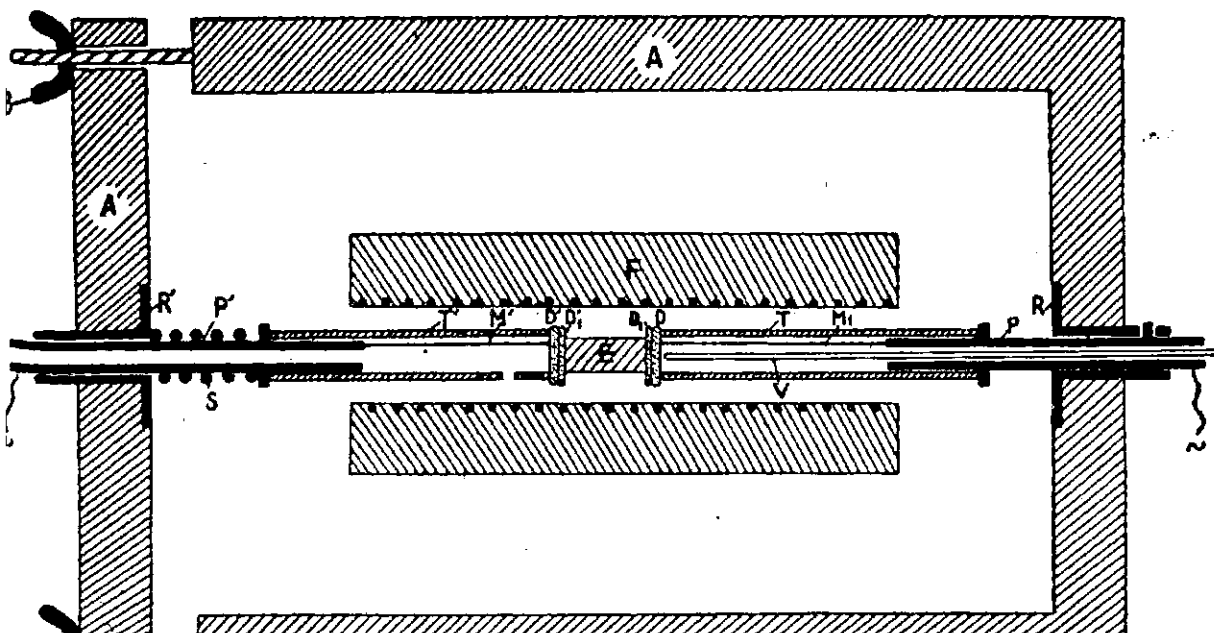
MÉTHODE UTILISÉE.

Les verres sont préparés à partir de silice pure précipitée du silicate de sodium par l'acide chlorhydrique et de carbonate de sodium pur.

La fusion est effectuée, à 1200°C , en creuset de platine pour les mélanges contenant plus de 30 molécules Na_2O pour 100 molécules SiO_2 . Ceux plus riches en silice sont fondus en creuset de carbone sous vide (1 mm de mercure) à une température d'autant plus élevée que le verre contient plus de silice (1300° à 1800°C). Le premier procédé n'entraîne que de faibles pertes de matières (SiO_2 ou Na_2O). Par contre, lors de la fusion en creuset de carbone les pertes sont importantes, il se produit un sensible appauvrissement du verre en alcali.

Les verres plus riches en oxyde de sodium que SiO_2 - Na_2O se dévitrifient si rapidement au cours du refroidissement suivant la fusion qu'il n'est pas possible, même à l'aide d'une trempe énergique des produits fondus, d'obtenir des masses vitreuses suffisamment importantes pour effectuer les mesures. Les échantillons riches en silice, contenant moins de 5 à 10 Na_2O pour 100 SiO_2 , sont difficiles à obtenir à l'état vitreux, par suite d'une formation de cristobalite (Morey et Bowen, 5), il est nécessaire de tremper rapidement de petites quantités de produits.

Les verres obtenus dans les différents cas sont analysés. On évapore à sec, trois fois, les produits de l'attaque du verre par l'acide chlorhydrique, la silice ainsi insolubilisée est séparée des sels alcalins formés par dissolution de ces derniers dans l'eau et filtration. La teneur en oxyde de sodium d'un certain nombre d'échantillons a également été déterminée sur le filtrat précédent. Les verres riches en silice, inattaquables par l'acide chlorhydrique, sont préalablement refondus avec un excès de carbonate de sodium; la teneur en oxyde de sodium est alors déterminée par traitement d'un autre échantillon du verre par l'acide fluorhydrique en présence d'acide sulfurique, on dose ainsi l'oxyde de sodium à l'état de sulfate.



L'éprouvette de mesure E (fig. 1) est placée entre deux arrivées de courant appuyant sur ses extrémités. Ces deux arrivées de courant sont formées chacune par deux disques de platine placés l'un contre l'autre (D, D₁ et D', D'₁). Deux tubes de silice T et T' maintiennent en place l'ensemble formé par l'éprouvette et les disques. Le premier de ces tubes T est fixé à un tube métallique P, supporté lui-même par une armature métallique R solidaire d'un cadre fixe en bois A. Le deuxième tube T' est fixé à un tube métallique P', couissant dans une armature métallique R', solidaire de la partie mobile A' du cadre en bois. Un ressort S enroulé autour du tube P' appuie d'une part sur un épaulement de ce tube et d'autre part sur l'armature métallique R'. En agissant sur les écrous à oreille B et B' on déplace la partie mobile A' du cadre en bois et on comprime le ressort S. Il est ainsi possible de soumettre l'éprouvette de mesure E à des pressions atteignant 20 kg par cm², la longueur du ressort S donnant la valeur de la pression.

Le courant de mesure arrive par les tubes métalliques P et P' et est transmis aux disques de platines (D, D₁ et D', D'₁) par des fils de platine M et M'. Un couple thermoélectrique V pénètre dans les tubes P et T. Le chauffage de l'éprouvette E est assuré par le four électrique F.

Les mesures sont effectuées en courant alternatif 50 périodes, afin d'éviter les effets de polarisation que provoquerait l'utilisation du courant continu. La tension utilisée, variable selon la conductibilité du verre, est telle que le courant traversant l'éprouvette n'ait qu'une faible intensité. Connaissant en outre la tension aux bornes de l'éprouvette, il est aisé d'en déduire sa résistance électrique.

Pour obtenir de bons contacts on chauffe l'éprouvette de verre, comprimée par le ressort S, jusqu'à une température où, par suite d'un début de ramollissement, du verre, les extrémités de l'éprouvette se collent aux disques de platine amovibles (D₁ et D'₁) sans que l'éprouvette elle-même subisse de déformation importante. Après avoir diminué la pression du ressort, le verre est recuit à cette température, puis il est ensuite refroidi lentement de manière à éviter les effets de trempe. On procède enfin aux mesures de conductibilité de cet échantillon en augmentant progressivement la température.

Après mesure de sa conductibilité électrique, à diverses températures, l'échantillon de verre est dévitrifié, en le portant par un échauffement lent à une des températures suivantes : 1100° C (verre de composition moléculaire 100 SiO₂-1,74 Na₂O), 1000° C (3,82 Na₂O), 900° C (6,19 et 8,89 Na₂O), 800° C (11,57 et 16,41 Na₂O), 750° C (21,28 à 99,97 Na₂O). Les échantillons cristallisés sont ensuite refroidis lentement avant de procéder aux mesures de conductibilité, effectuées à température croissante. On s'assure cependant qu'un traitement thermique ultérieur ne modifie pas sensiblement la conductibilité et que la dévitrification peut être considérée comme totale.

La dévitrification totale de certains verres de composition comprise entre SiO₂ et 2 SiO₂-Na₂O ne peut être obtenue que par des traitements thermiques d'une durée de plusieurs jours. Par contre les échantillons de teneur en oxyde de sodium voisine ou supérieure à SiO₂-Na₂O s'obtiennent avec la plus grande facilité à l'état cristallisé.

On a également étudié un échantillon de verre de composition 100 SiO₂-3,82 Na₂O, partiellement dévitrifié par un chauffage à 850° C, suivi d'une trempe.

Lors des mesures effectuées, en dessous de 200° C, avec les verres plus riches en oxyde de sodium que 2 SiO₂-Na₂O, il est nécessaire de faire passer dans le four un courant d'air sec, afin d'éviter les effets de conductibilité superficielle dus à une hydratation de la surface des échantillons.

A l'extrémité du système, pour la silice pure (*), exempte d'oxyde de sodium, on a utilisé d'une part un échantillon de silice fondue transparente et d'autre part un échantillon obtenu par agglomération, sous une pression de 3.000 kg-cm², de quartz broyé finement (passage au tamis 2.400 mailles-cm²).

EXAMEN DES RÉSULTATS OBTENUS.

Les résistivités, à différentes températures, des produits étudiés sont portés dans les tableaux I (verres) et II (produits cristallisés) (**).

Dans un cas comme dans l'autre la variation de la résistivité ρ en fonction de la température se fait dans de larges domaines de températures suivant la loi de

Rasch et Hinrichsen $\rho = A e^{\frac{B}{T}}$ où A et B (***) sont deux constantes dépendant

(*) Au sujet de la conductibilité électrique de la silice vitreuse et du quartz, voir Curie (6), Horton (7), Doelter (8), Sosman (9), Backhaus (10).

(**) En outre la résistivité de la silice vitreuse est de 1.500.000 ohms à 800° C et de 250.000 ohms à 1.000° C.

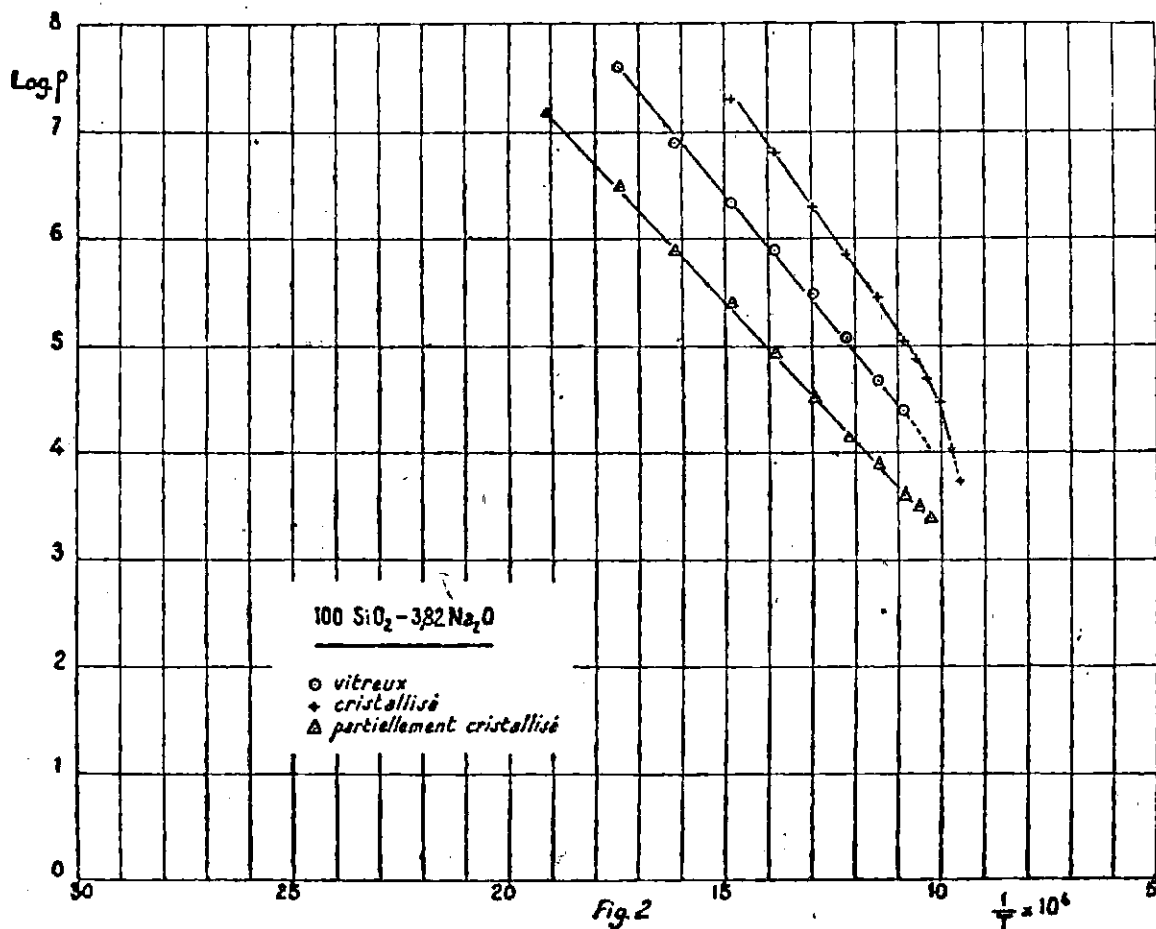
(***) La constante B est égale au rapport $\frac{1}{k}$ de l'énergie d'activation à la constante k de Boltzmann ($k = \frac{R}{N}$, R constante des gaz parfaits, N nombre d'Avogadro).

de la composition du produit considéré et du traitement thermique qu'il a subi au préalable et T la température absolue.

On peut aussi écrire $\text{Log}_e \rho = \text{Log}_e A + \frac{B}{T}$ ou $\text{log}_{10} \rho = M + \frac{N}{T}$, M et N étant deux constantes ($M = \text{log}_{10} A$, $N = 0,4343 B$).

La loi de Rasch et Hinrichsen s'applique généralement lorsque n'intervient aucun phénomène de transformation.

Interprétation des résultats obtenus pour les verres. — Les figures 2 à 6 donnent les variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, du logarithme décimal de la résistivité d'un certain nombre de verres.

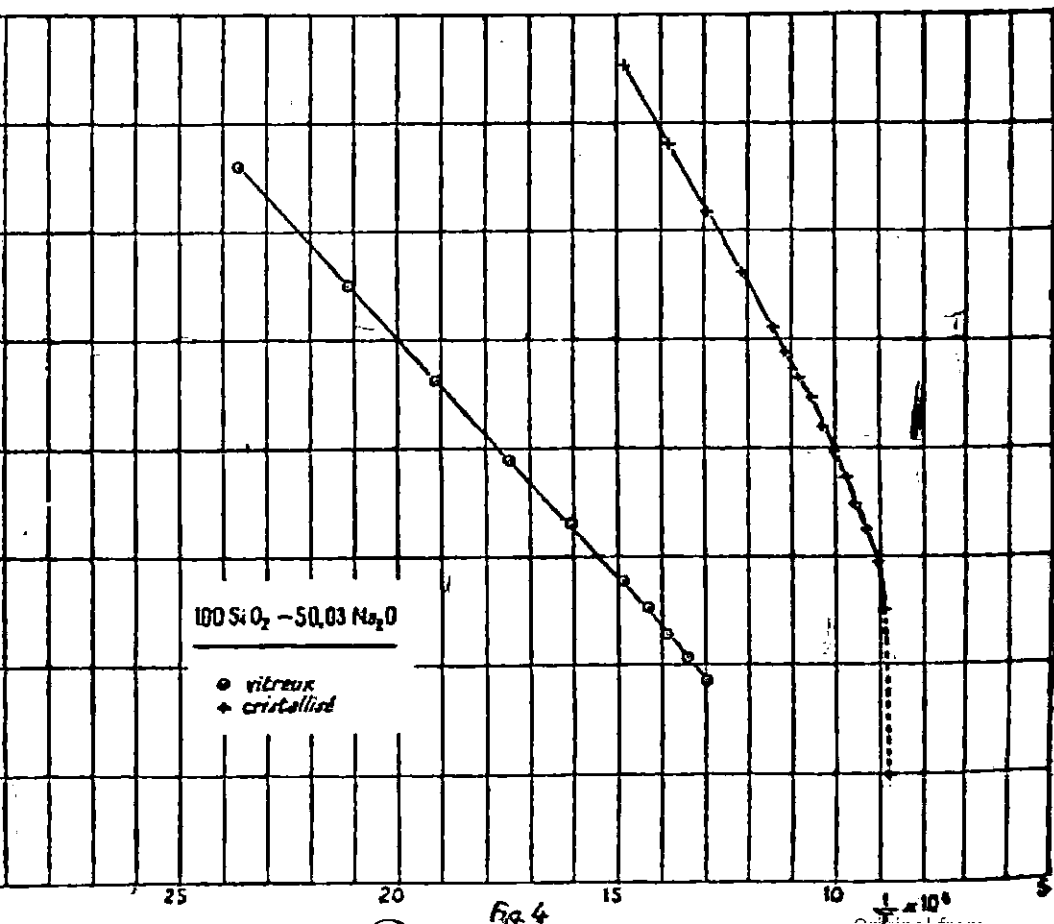
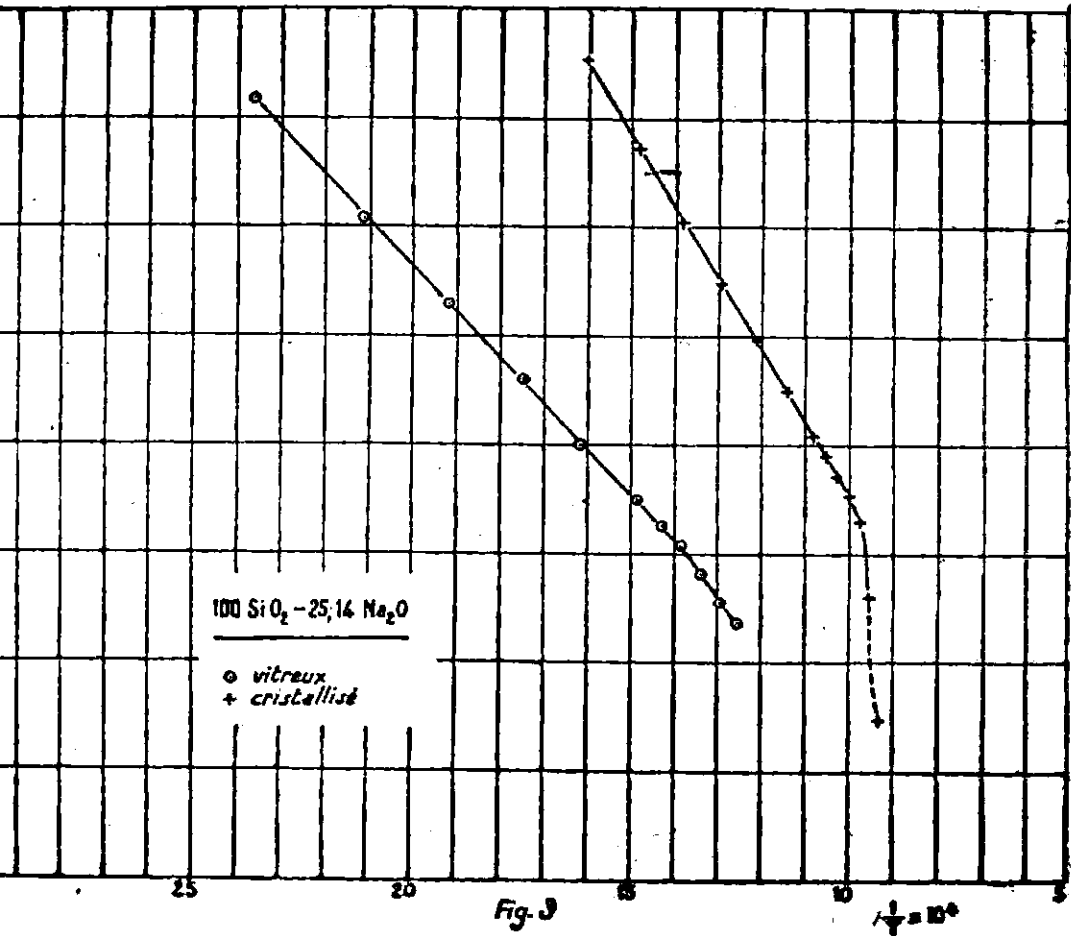


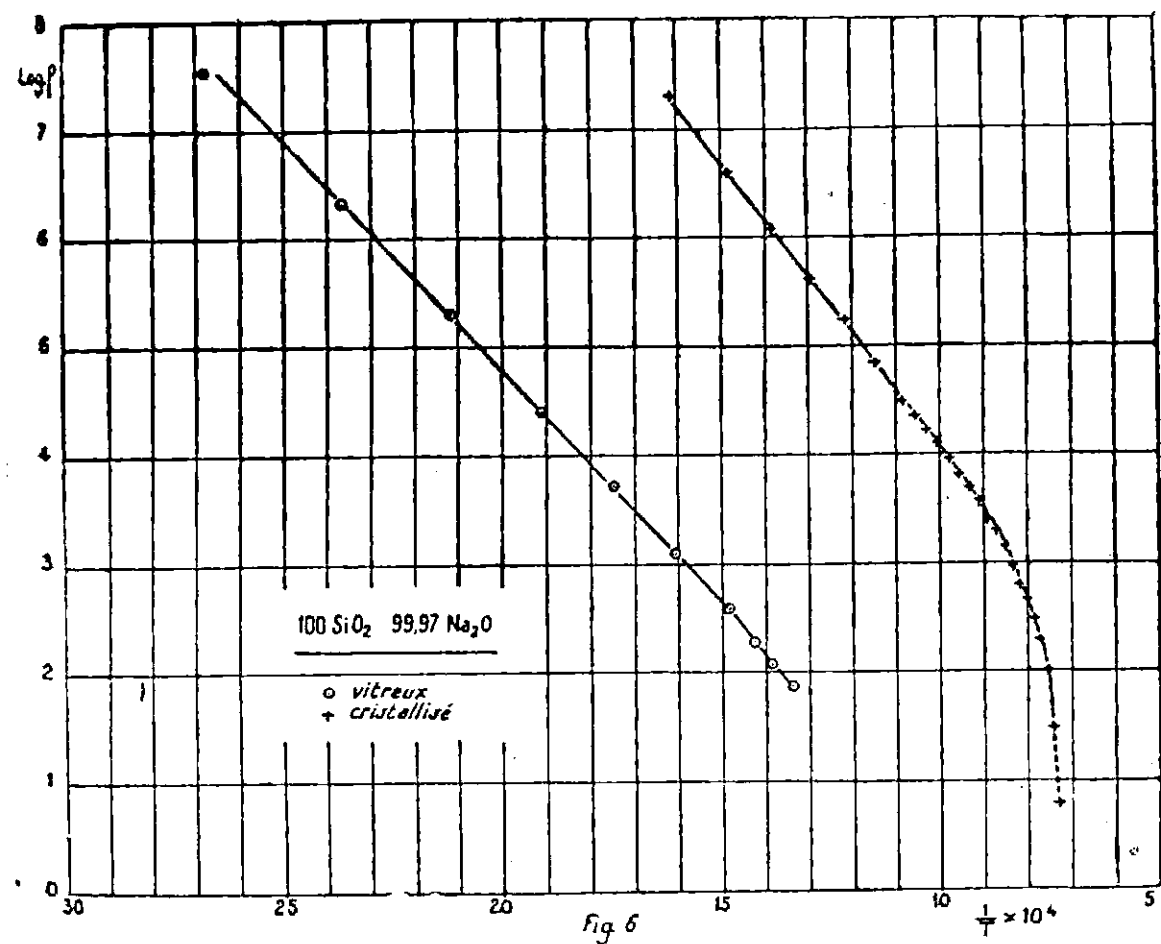
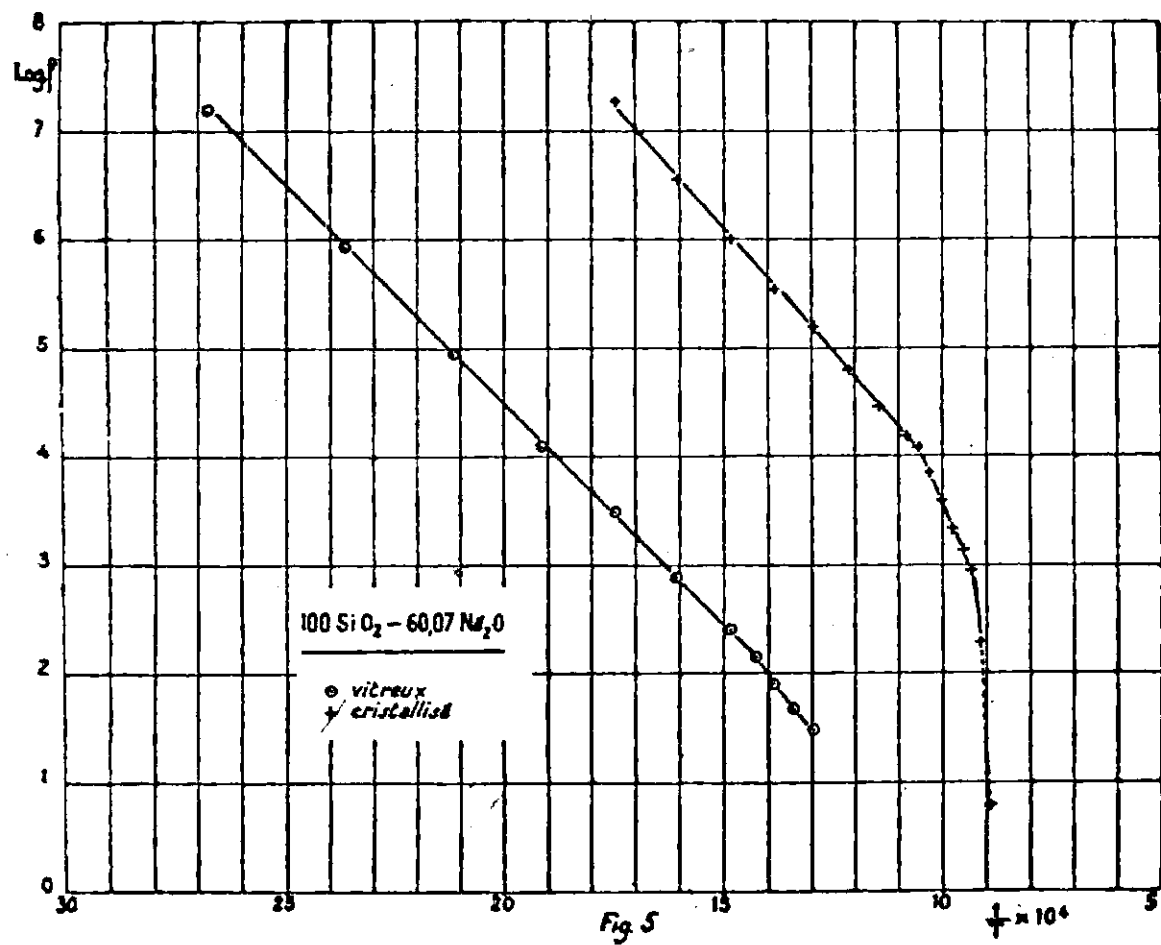
En dessous d'une certaine température la variation est linéaire, puis il se produit un changement de direction, la conductibilité augmentant alors plus rapidement avec la température. Ce changement de direction correspond à ce que l'on appelle généralement le « point de transformation » du verre; il s'agit là d'une transformation du second ordre où les coefficients de température des différentes propriétés du verre changent de valeur, sans qu'aucune discontinuité s'observe pour les propriétés elles-mêmes. En réalité, on a plutôt affaire à une zone restreinte de température qu'à un point. Il n'est pas possible de poursuivre les essais beaucoup au-dessus de cette température, le ramolissement du verre provoquant l'effondrement des éprouvettes.

D'après les mesures effectuées ici la valeur moyenne du point de transformation des verres silico-sodiques diminue tout d'abord à mesure que la teneur en oxyde de sodium s'élève, elle décroît de 475° C à 410° C lorsque la composition du verre passe de 100 SiO₂-16,41 Na₂O à 100 SiO₂-60,07 Na₂O (440° C pour 100 SiO₂-50,03 Na₂O). Enfin pour les teneurs en oxyde de sodium plus élevées (65,10 à 99,97 Na₂O pour 100 SiO₂) le point de transformation évolue peu (400° C-410° C).

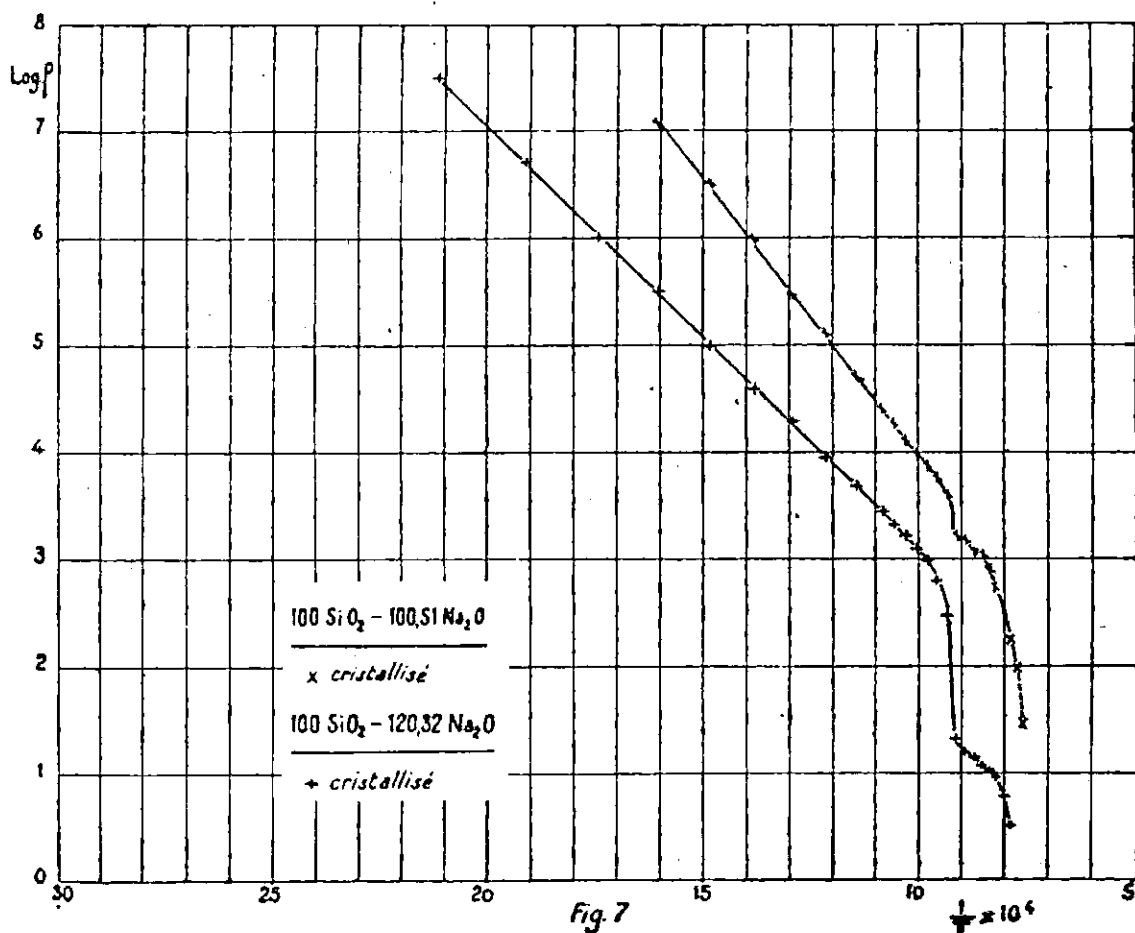
Les points de transformation précédents sont généralement inférieurs à ceux que mettent en évidence les variations des autres propriétés, ainsi qu'aux « températures de ramolissement » données par ailleurs (Turner et Winks, 12, Schmid, Finn et Young, 13, Morey, 14). Cependant certains des points de transformation, trouvés dilatométriquement par Samsen (15) se placent à plus basse température.

Ces divergences s'expliquent aisément si l'on considère que le point de transformation d'un verre ne dépend pas uniquement de la composition de ce verre, mais bien encore de son passé thermique ainsi que de la vitesse de chauffe ou de refroidissement utilisée. La très haute viscosité du verre en dessous d'une certaine





température rendant extrêmement longue la réalisation de son équilibre interne, les changements observés lors du passage au point de transformation seraient dus à l'impossibilité de réaliser l'équilibre interne au dessous de cette température dans les conditions de l'expérience. Le point de transformation se situe en effet à une température d'autant plus basse que le refroidissement est plus lent (Littleton et Wetmore, 16).



Les résistivités obtenues aux températures inférieures, vers 100°C, sont légèrement moins grandes que celles indiquées par la loi de Rasch et Hinrichsen (fig. 5 et 6), les courbes paraissent devoir s'incurver vers le bas à partir de cette température. Robinson (17) a pu faire des observations de ce genre en mesurant la conductibilité, en courant alternatif, de différents verres; cet effet serait, contrairement à ce que l'on pourrait attendre, d'autant plus grand que la fréquence est plus élevée. Robinson élimine le phénomène précédent en effectuant les mesures en courant continu avec des électrodes non polarisables (*) ou encore en mesurant avec un galvanomètre balistique la quantité d'électricité traversant l'échantillon dans un temps très bref.

Par ailleurs, les résistivités obtenues dépendent aussi du traitement thermique antérieur des verres. A température égale les verres trempés sont toujours plus conducteurs que les verres recuits correspondants (**) (plusieurs fois dans certains cas). Bien que les présentes mesures aient été effectuées avec des verres recuits, on pourrait très probablement à l'aide de recuits plus lents encore diminuer cette conductibilité. La conductibilité limite ne serait accessible que par un refroidissement infiniment lent.

La conductibilité électrique des verres silico-sodiques est purement électrolytique: Kraus et Darby (18) ont vérifié les lois de Faraday en utilisant un verre silico-sodo-calcaire, tout le courant est transporté par les ions sodium; l'ionisation est très importante, elle croît avec la température et serait pratiquement complète à 1.000° C. Schwarz et Halberstadt (19) confirment ces vues à l'aide d'essais d'électrolyse des verres silico-sodiques.

(*) Bains de nitrite ou de thiosulfate de sodium fondu, on évite ainsi la formation d'une surface à grande résistance par apport d'ions sodium remplaçant ceux entraînés par le courant électrique.

(**) Voir à ce sujet Fulda (2) et Littleton et Wetmore (16).

D'après les travaux de Zachariasen (20), puis ceux de Warren et Loring (*) (21 et 22), la structure des verres silico-sodiques se présenterait comme suit : chaque atome de silicium se trouve, comme dans les silicates cristallisés, placé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par un atome d'oxygène; chaque atome d'oxygène étant lié soit à deux atomes de silicium, soit à un seul. Les tétraèdres précédents liés par les oxygènes communs forment ainsi des mailles irrégulières plus ou moins grandes, dans lesquelles se placent les ions sodium. Ces derniers sous l'action d'un champ électrique migrent d'une maille à l'autre, transportant ainsi le courant.

Interprétation des résultats obtenus pour les produits dévitrifiés. — Les figures 2 à 7 donnent les variations, en fonction de l'inverse de la température absolue du logarithme de la résistivité d'un certain nombre de produits dévitrifiés.

Dans tous les cas, en dessous d'une certaine température, la variation est linéaire. Les irrégularités observées ainsi que leurs causes probables telles qu'on peut les déduire de l'étude du diagramme de fusion du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (travaux de Morey et Bowen, 5-Kracek, 23 et d'Ans et Löffler, 24) sont données dans le tableau III. Le diagramme de fusion de Kracek est représenté figure 10.

Les échantillons dévitrifiés possèdent comme les verres une conductibilité d'ordre électrolytique, ainsi que le montrent les effets d'électrolyse que l'on peut obtenir en courant continu. Cependant la conductibilité du produit cristallisé est toujours de loin inférieure, à température égale, à celle du verre correspondant.

D'après Hevesy (25) la conductibilité électrique relativement faible de certaines combinaisons solides doit être attribuée soit à l'absence d'ions, soit en présence d'ions aux forces qui s'opposent à leur déplacement. Lors du passage de l'état solide à l'état liquide, le nombre d'ions ne subit pas de grands changements, les résistances au déplacement diminuent au contraire très rapidement. Dans le cas d'absence d'ions un mauvais conducteur à l'état solide reste donc tel à l'état liquide. S'il y a présence d'ions à l'état solide la fusion entraîne au contraire, ainsi qu'on le vérifie avec les silicates étudiés ici, une amélioration considérable de la conductibilité électrique.

Cependant cette augmentation rapide de la conductibilité électrique se manifeste déjà bien avant la fusion des produits cristallisés (tableau VII). Elle devient très considérable 10° à 20° au-dessous de la température de fusion soit du composé défini soit du mélange eutectique correspondant aux différents composés constituant l'échantillon. Ce phénomène paraît très général, il a été observé par ailleurs avec des chlorures métalliques (30 et 31).

Enfin, la conductibilité électrique d'un produit cristallisé dépend de son passé thermique. En effet, ce dernier détermine le nombre et la grosseur des cristaux formant l'échantillon, or, la conductibilité d'un cristal unique n'est pas la même que celle d'un conglomérat cristallin (Tammann et Vesl, 26, Smekal, 27). D'après Hevesy (25) la conductibilité serait due aux déplacements des ions superficiels; elle diminuerait avec la grosseur des cristaux dans le conglomérat.

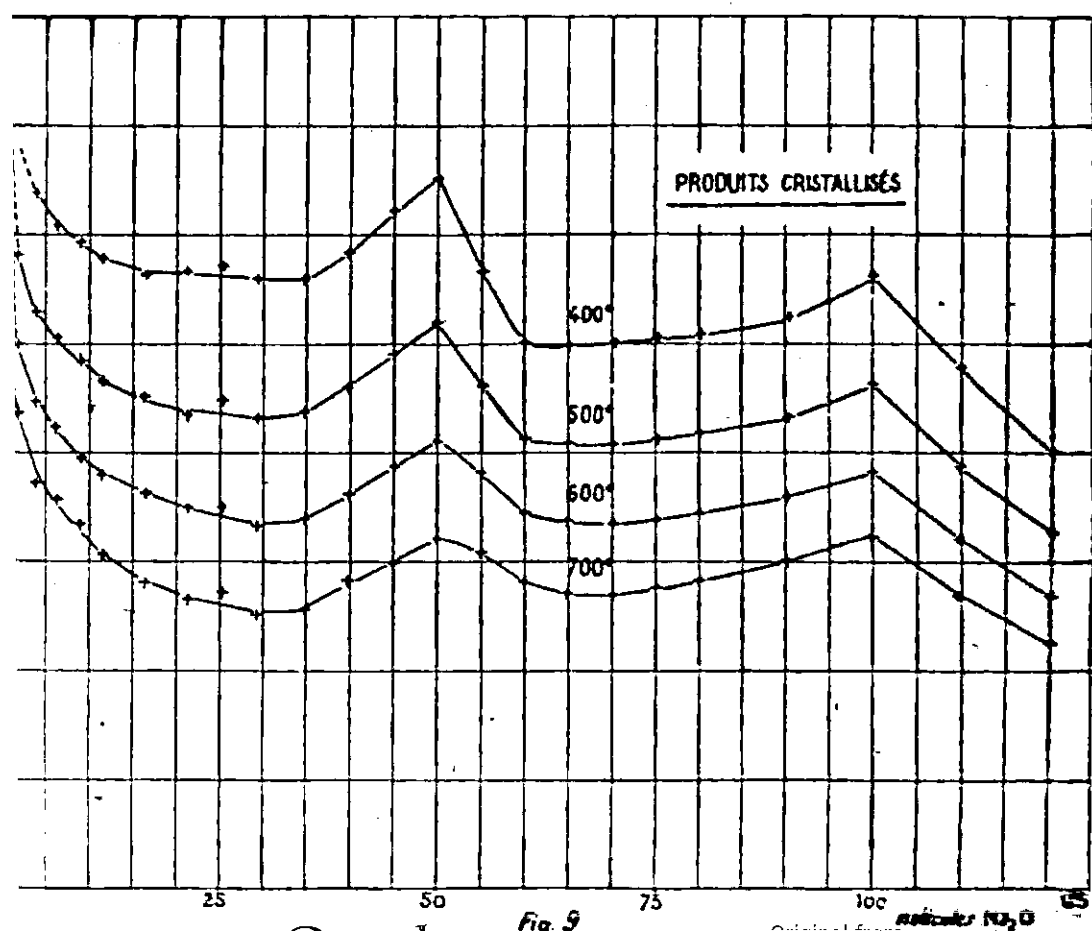
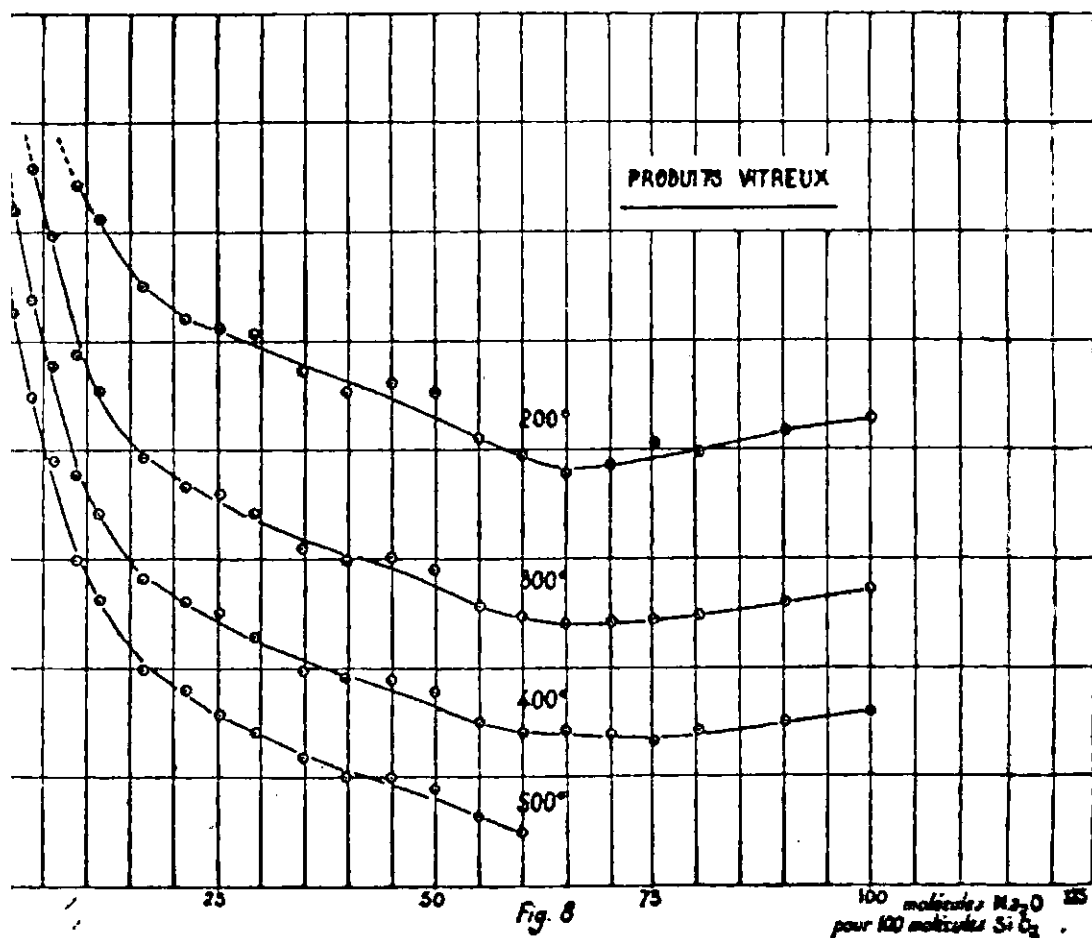
Comparaison de l'évolution, en fonction de la composition, de la résistivité des produits vitreux et cristallisés. — Les courbes isothermes des figures 8 et 9 donnent les variations du logarithme de la résistivité des produits vitreux et cristallisés du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, en fonction de leur composition moléculaire.

Partant de la silice, considérons, à température constante, les verres de teneur croissante en oxyde de sodium (fig. 8). La résistivité diminue d'abord rapidement, puis de moins en moins vite à mesure que la teneur en alcali augmente, elle passe ensuite par un minimum très étalé (60 à $80 \text{ Na}_2\text{O-}100 \text{ SiO}_2$) et se relève enfin très légèrement, dans les conditions de nos essais, au voisinage de la composition $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.

La résistivité des produits dévitrifiés (fig. 9) diminue aussi très rapidement avec l'augmentation de la teneur en oxyde de sodium. La courbe passe par un minimum très étalé (20 à $35 \text{ Na}_2\text{O-}100 \text{ SiO}_2$), puis présente ensuite un premier maximum ($2 \text{ SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$). Après une autre région de valeurs minima (60 à $80 \text{ Na}_2\text{O-}100 \text{ SiO}_2$) la courbe se relève à nouveau et atteint un deuxième maximum ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$). Enfin pour des teneurs en oxyde de sodium plus élevées que $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ la résistivité diminue beaucoup, jusqu'au dernier échantillon étudié de composition $100 \text{ SiO}_2\text{-}125 \text{ Na}_2\text{O}$.

Les maxima de résistivité obtenus correspondent aux composés définis (SiO_2 , $2 \text{ SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$) mis en évidence par les courbes de fusion (5, 23 et 24) (fig. 10). L'augmentation de la conductibilité électrique d'un composé défini (oxyde ou sel) par addition d'impuretés est un phénomène bien connu (Nernst, 28; Benrath, Tubandt et leurs collaborateurs, 29 à 33; Tammann et Vesl, 26; Joffé

(*) Résultats obtenus en analysant par la méthode de Fourier les bandes floues de diffraction aux rayons X des verres.



34; Rousseau, 35) (*). Les impuretés peuvent agir différemment suivant qu'il y a ou non formation de cristaux mixtes.

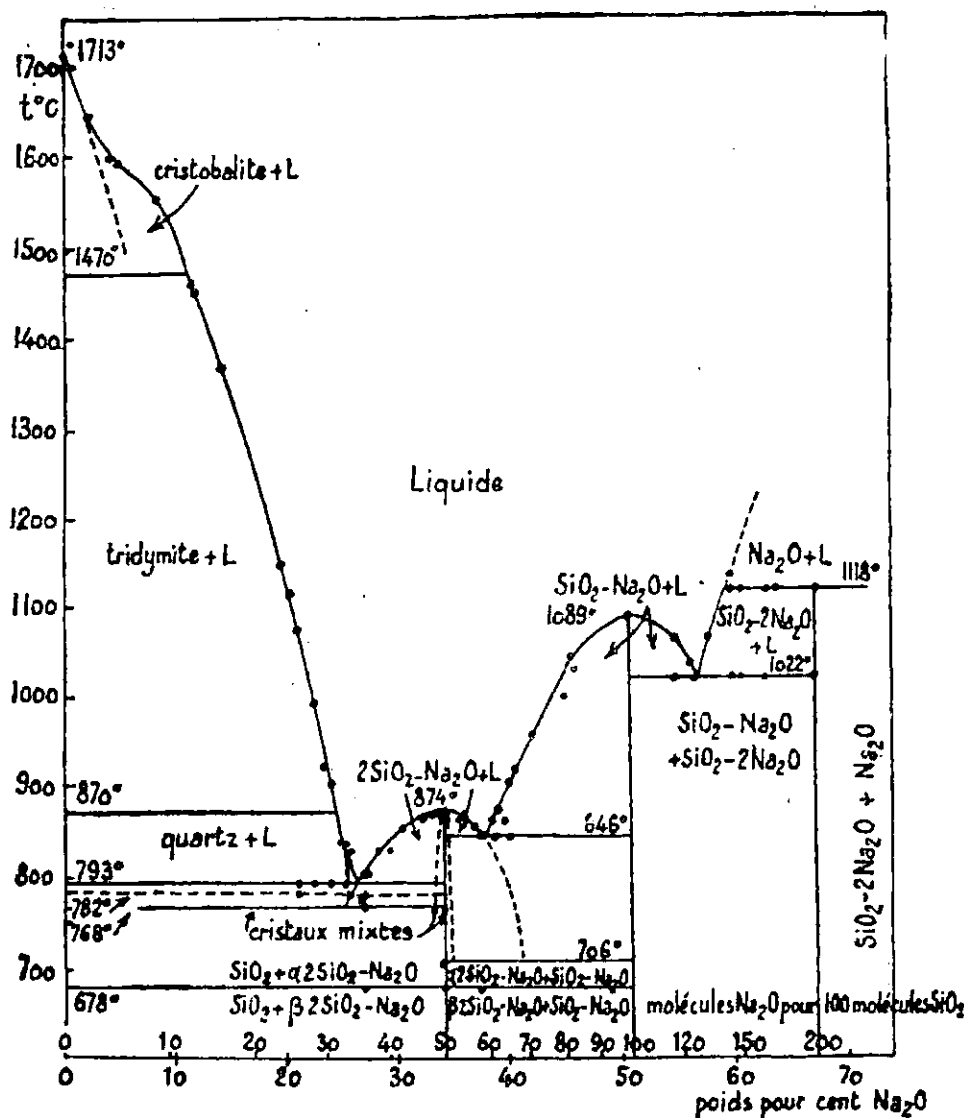


Fig. 10

Les eutectiques SiO_2 (quartz) — $2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (100 SiO_2 —34,2 Na_2O) (**) et $2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (100 SiO_2 —59,1 Na_2O) se situent dans les zones de résistivité minima. En outre, la composition (100 SiO_2 —120,32 Na_2O) du dernier échantillon, dont la résistivité est faible, est voisine de celle des eutectiques $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2\text{-2Na}_2\text{O}$ (100 SiO_2 —127,9 Na_2O) (Kracek, 23) ou $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ — $2\text{SiO}_2\text{-3Na}_2\text{O}$ (100 SiO_2 —116,0 Na_2O) (d'Ans et Löffler, 24). Les eutectiques se placent donc au voisinage des minima de résistivité, mais ces minima sont beaucoup moins nets que les maxima observés pour les composés définis.

Les divers accidents des courbes isothermes obtenues pour les produits cristallisés sont d'autant plus importants et accusés que la température est moins élevée. Ainsi le rapport de la résistivité du composé défini $2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ à celle de l'eutectique $2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, augmente rapidement lorsque la température diminue : 2,3 (700° C), 4,6 (600° C), 10 (500° C) et 34 (400° C) (***).

Les courbes relatives aux verres présentent aussi de légers accidents, correspondants à ceux beaucoup plus considérables observés pour les produits cristallisés.

(*) Voir aussi à ce sujet diverses publications antérieures de l'auteur (36 et 37).

(**) L'eutectique SiO_2 (tridymite)— $2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ a lieu pour la composition 100 SiO_2 —33 Na_2O .

(***) Cependant aux températures proches de la fusion de l'eutectique (846° C) le phénomène inverse se produit (rapport 4,5 à 825° C et 2,0 à 800° C). En effet, la conductibilité de l'eutectique augmente beaucoup au voisinage de son point de fusion, tandis que la conductibilité du composé défini n'est pas affectée dans la même proportion, sa fusion se produisant à température plus élevée (tableau III).

Les résistivités obtenues pour les verres de composition $2 \text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ sont ainsi un peu supérieures à celles des verres voisins.

La résistivité des produits cristallisés varie plus rapidement avec la température que celle des verres. Le coefficient N (pente des parties rectilignes des courbes, fig. 2 à 7) est donc supérieur dans le premier cas (tableau IV). Cependant en faisant subir aux verres des recuits plus prolongés encore il serait possible d'augmenter la valeur de N (16).

En l'absence d'oxyde de sodium la résistivité du verre de silice est presque du même ordre que celle du quartz broyé et aggloméré (rapport des résistivités 700° 8 fois, 1000° 3,2 fois). La différence est encore très réduite si on opère sur un verre de silice broyé et aggloméré dans les mêmes conditions que le quartz (700° 2,3 fois, 1000° 1,6 fois). Le rapport des résistivités des produits cristallisés et vitreux (tableau V) augmente rapidement avec la teneur en oxyde de sodium pour atteindre très vite des valeurs importantes. Le rapport est maximum pour les compositions stœchiométriques $2 \text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$.

La dévitrification totale d'un échantillon de verre silico-sodique a donc pour effet de diminuer considérablement sa conductibilité électrique. Ce phénomène étant d'autant plus considérable que la température de mesure est moins élevée.

Dans le cas d'une dévitrification partielle des verres silico-sodiques, la conductibilité électrique diminue généralement à mesure que la dévitrification progresse. Cependant la conductibilité des verres plus riches en silice que l'eutectique $\text{SiO}_2\text{--}2 \text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ ($100 \text{SiO}_2\text{--}34,2 \text{Na}_2\text{O}$) augmente tout d'abord lorsqu'on les dévitriifie à une température supérieure à celle de l'eutectique (793°C). On provoque alors une cristallisation de silice (quartz en dessous de 870°C , tridymite entre 870°C et 1470°C , cristobalite entre 1470°C et 1710°C) (fig. 10). Le verre s'enrichit en oxyde de sodium, sa conductibilité croît, augmentant ainsi la conductibilité du produit partiellement dévitriifié. Ainsi le verre $100 \text{SiO}_2\text{--}3,82 \text{Na}_2\text{O}$ est, après dévitrification partielle à 850°C (fig. 2), 9 à 10 fois plus conducteur que le verre initial non dévitriifié. Par dévitrification totale à une température inférieure à 793°C la conductibilité électrique diminue beaucoup.

Les différents verres industriels, ainsi que les silicates, borates et phosphates métalliques vitreux semblent être en général beaucoup plus conducteurs que les produits de leur dévitrification. Shizuta-Moriyasu (38) signale ce phénomène pour les feldspaths cristallisés et vitreux (obtenus par fusion des précédents). Le soufre suit cette règle, mais non le sélénium, la variété vitreuse étant isolante à la température ordinaire, alors que la variété cristalline grise (« métallique ») est conductrice; toutefois cette dernière conductibilité est d'ordre électronique, et non électrolytique comme celles des silicates précédents.

TABLEAU I. Résistivités (ohms-cm) des verres

t°C	Composition (molécules Na_2O pour 100 molécules SiO_2)										
	0	1,74	3,82	6,19	8,89	11,57	16,41	21,28	25,14	29,27	34,81
100											
150											
200					25.10*	12.10*	40.10*	18.10*	15.10*	15.10*	65.10*
250					40.10*	18.10*	40.10*	22.10*	20.10*	15.10*	50.10*
300			40.10*	10.10*	80.10*	86.10*	75.10*	44.10*	40.10*	25.10*	62.10*
350		55.10*	80.10*	20.10*	20 —	95.10*	20 —	12 —	10 —	6.600	12.10*
400		16 —	22 —	60.10*	65.10*	28 —	6.300	4.000	3.200	1.900	8.300
425							4.000	2.400	1.800	1.000	1.000
450		50.10*	80.10*	20 —	23 —	10 —	2.500	1.600*	1.200	700	590
475							1.600	1.000	650	400	360
500		18 —	30 —	85.10*	10 —	4.000	1.000	630	360	250	200
525							600	380	240	170	190
550	50.10*	72.10*	12 —	88 —	4.200	1.900	400	280			90
600	20 —	32 —	48.10*	18 —	2.000	1.000					
650	10 —	16 —	25 —	8 —	1.200						
700	5 —	10 —									
	39,80	44,98	50,03	55,12	60,07	65,10	70,24	75,17	80,24	90,84	99,97
100											
150											
200	35.10*	50.10*	40.10*	12.10*	80.10*	55.10*	66.10*	18.10*	10.10*	18.10*	22.10*
250	84.10*	40.10*	32.10*	12.10*	85.10*	65.10*	82.10*	12.10*	10.10*	16.10*	20.10*
300	50.10*	52.10*	42.10*	20.10*	12 —	10 —	12 —	15.10*	15.10*	20.10*	25.10*
350	10 —	10 —	8.000	3.500	3.000	2.500	2.600	2.800	3.000	4.000	5.400
400	2.400	2.800	2.000	1.000	750	700	700	660	730	1.000	1.300
425	800	800	600	310	250	270	240	200	250	300	400
450	450	450	340	180	140	140	120	110	125	150	190
475	300	260	200	110	80	90	80	64	80	82	120
500	170	170	120	58	48	58	55	40	55	60	75
525	100	100	75	40	30						

TABLEAU II. Résistivités (ohms-cm) des produits cristallisés													
Composition (molécules Na ₂ O pour 100 molécules SiO ₂)													
t°C	0	1,74	3,82	8,19	8,89	11,67	15,41	21,28	25,14	29,27	34,81	39,80	
300													
250													
200													
150					40.10 ^a	20.10 ^a	20.10 ^a	20.10 ^a	34.10 ^a	25.10 ^a	23.10 ^a	45.10 ^a	
100			20.10 ^a	12.10 ^a	80.10 ^a	62.10 ^a	40.10 ^a	40.10 ^a	52.10 ^a	40.10 ^a	35.10 ^a	65.10 ^a	
50		20.10 ^a	65.10 ^a	30.10 ^a	24 —	16 —	11 —	90.10 ^a	11 —	18 —	10 —	14 —	
0		70.10 ^a	20 —	11 —	70.10 ^a	40.10 ^a	32.10 ^a	25 —	30.10 ^a	45.10 ^a	23.10 ^a	40.10 ^a	
300		25 —	72.10 ^a	38.10 ^a	25 —	15 —	12 —	82.10 ^a	92.10 ^a	65.10 ^a	74.10 ^a	12 —	
250		10 —	28 —	18 —	10 —	50.10 ^a	45.10 ^a	31 —	32 —	21 —	23 —	40.10 ^a	
200													
150		50.10 ^a	11 —	80.10 ^a	40.10 ^a	27 —	18 —	14 —	12 —	8.000	10 —	18 —	
100			75.10 ^a	60 —	28 —	18 —	10 —	8.000	8.000	5.500	6.500	10 —	
50	40.10 ^a	21 —	50 —	40 —	20 —	12 —	6.500	6.000	5.200	3.000	3.500	6.800	
0		15 —	30 —	18 —	13 —	8.000	3.800	3.000	3.500	1.700	1.800	3.800	
300	15 —	90.10 ^a	11 —	0.500	5.500	4.000	1.800	1.500	2.000	1.000	1.000	2.000	
250		(40 —)	(5.500)	(2.500)	(2.000)	(1.200)	(500)	(300)	(400)	(200)	(200)	(400)	
200	8 —								(30)	(10)			
150		44,98	50,65	55,12	59,97	65,10	70,24	75,17	80,24	90,34	99,97	110,07	120,32
100													30.10 ^a
50													40.10 ^a
0													50.10 ^a
300					18.10 ^a	14.10 ^a	20.10 ^a	20.10 ^a	20.10 ^a	30.10 ^a			72.10 ^a
250					80.10 ^a	85.10 ^a	42.10 ^a	40.10 ^a	40.10 ^a	70.10 ^a	20.10 ^a	18 —	32.10 ^a
200					10 —	10 —	10 —	12 —	12 —	18 —	40.10 ^a	58.10 ^a	10 —
150	18.10 ^a	34.10 ^a	48.10 ^a	10 —	10 —	10 —	12 —	12 —	18 —	40.10 ^a	58.10 ^a	10 —	40.10 ^a
100	90.10 ^a	65.10 ^a	18 —	85.10 ^a	85.10 ^a	30.10 ^a	40.10 ^a	43.10 ^a	65.10 ^a	12 —	20 —	40.10 ^a	
50	80.10 ^a	15 —	42.10 ^a	15 —	14 —	12 —	15 —	10 —	20 —	42.10 ^a	75.10 ^a	20 —	
0	22 —	42.10 ^a	15 —	62.10 ^a	45.10 ^a	10.10 ^a	48.10 ^a	55.10 ^a	85.10 ^a	17 —	82 —	9.000	
300	70.10 ^a	13 —	65.10 ^a	28 —	24 —	25 —	25 —	30 —	40 —	70.10 ^a	17 —	4.800	
250	47 —	80.10 ^a											
200	28 —	40 —	30 —	15 —	13 —	12 —	18 —	14 —	20 —	30 —	9.000	3.800	
150	18 —	30 —	20 —	12 —	9.500	8.800	8.000	10 —	14 —	23 —	5.500	2.100	
100	9.500	15 —	12 —	7.000	5.200	5.000	5.500	7.050	10 —	17 —	5.000	1.700	
50	6.500	9.500	7.000	3.800	3.500	3.100	3.500	4.500	7.000	13 —	4.000	1.300	
0	8.000	5.500	4.000	2.200	2.100	1.800	2.400	3.000	4.800	9.000	3.000	1.000	
300	640	3.200	2.200	1.400	1.400	1.200	1.500	1.600	3.200	5.500	2.050	650	
250	(30)	1.800	1.200	900	750	640	900	800	1.000	5.000	1.100	300	
200		950	550	250	800	250	300	300	480	3.800	300	21	
150		820	(30)	(6)	(10)	(10)	(10)	(10)	(50)	2.500	250	15	
100		(10)								2.000	170	14	
50										1.400	140	12	
0										905	125	11	
300										630	100	9	
250										400	68	6	
200										300	(15)	(2)	
150										200			
100										100			
50										80			
0										(5)			

La conductibilité électrolytique des verres silico-sodiques et des produits cristallisés correspondants évolue en fonction de la température, d'une façon assez semblable à la conductibilité électronique de certains oxydes métalliques que l'auteur a étudié antérieurement (36 et 37). La loi de Rasch et Hinrichsen s'applique, dans les deux cas, dans de larges domaines de température.

(1) G. GEHLHOFF et M. THOMAS, *Zett. tech. Physik*, 1925, 6, 544. — (2) M. FULDA, *Sprechsaal*, 1927, 50, 769, 789, 810, 831, 858. — (3) F. F. S. BRYSON, *J. Soc. Glass. Tech.*, 1927, 11, 331. — (4) R. SCHWARZ et J. HALBERSTADT, *Zeit. anorg. Chem.*, 1931, 199, 33. — (5) G. W. MOREY et N. L. BOWEN, *J. Phys. Chem.*, 1924, 28, 1167. — (6) J. CURIE, *Ann. Chim. et Phys.* (6), 1889, 10, 208. — (7) F. HORTON, *Phil. Mag.* (6), 1096, 11, 505. — (8) C. DÖBLER, *Zeit. anorg. Chem.*, 1910, 67, 387. — (9) R. B. SOSMAN, *The properties of Silica*, New-York, 1927. — (10) K. BACKHAUS, *Elektrowarme*, 1938, 3, 261. — (11) E. RASCH et W. HINRICHSEN, *Zeit. Elektrochem.*, 1908, 14, 41. — (12) W. E. S. TURNER et F. WINES, *J. Soc. Glass. Tech.*, 1980, 14, 110. — (13) B. C. SCHMID, A. N. FINN et J. C. YOUNG, *Rur. Stand J. Research.*, 1934, 12, 421. — (14) G. W. MOREY, *Properties of glass*, New-York, 1938. — (15) M. O. SAMSON, *C. R. Acad. Sci.*, 1926, 130, 285. — (16) J. T. LITTLETON et W. L. WETMORE, *J. amer. Ceram. Soc.*, 1936, 19, 243. — (17) D. M. ROBINSON, *Physics*, 1932, 2, 52. — (18) C. A. KRAUS et E. H. DAREY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, 44, 2783. — (19) R. SCHWARZ et J. HALBERSTADT, *Zeit. anorg. Chem.*, 1932, 200, 365; 1933, 210, 286. — (20) W. H. ZACHARIASEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3841. — (21) B. E. WARREN, *Z. Kristall*, 1933, 80, 349; *J. Am. Ceram. Soc.*, 1934, 17, 249; *Chem. Rev.*, 1940, 20, 237. — (22) B. E. WARREN et A. D. LORINO, *J. Am. Ceram. Soc.* 1935 18 269. — (23) F. C. J

TABLEAU IV.

Composition (molécules Na ₂ O pour 100 molécules SiO ₂)	N × 10 ⁻³ (produits vitreux)	N × 10 ⁻³ (produits cristallisés)
0	5,2	
1,74	4,9	5,5
3,82	4,3	5,7
6,19	4,3	5,4
8,89	4,2	5,8
11,57	4,3	5,8
16,41	4,3	5,9
21,28	4,1	6,0
25,14	4,2	6,6
29,27	4,4	6,6
34,81	4,3	6,5
39,80	4,2	6,5
44,98	4,3	6,9
50,03	4,4	7,2
55,12	4,2	5,5
60,07	4,0	4,6
65,10	3,8	4,7
70,24	3,9	4,9
75,17	4,3	4,9
80,24	4,1	4,8
90,34	4,2	4,8
99,97	4,2	5,2
100,51		5,2
110,07		4,7
120,32		8,9

TABLEAU V.

Composition (molécules Na ₂ O pour 100 molécules SiO ₂)	Rapport des résistivités des produits cristallisés et vitreux	
	400° C	500° C
0		8,9
1,74		6,7
3,82	9,5	12,9
6,19	30	70
8,89	128	100
11,57	221	820
16,41	685	418
21,28	1.000	833
25,14	1.625	1.800
29,27	2.110	1.770
34,81	3.500	4.000
39,80	3.125	8.000
44,98	22.500	20.000
50,03	56.700	10.500
55,12	15.400	5.000
60,07	4.000	
65,10	3.700	
70,24	4.170	
75,17	6.000	
80,24	4.800	
90,34	6.000	
99,97	10.000	

CAK, *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 1588. — (24) J. D'ANS et J. LÖFFLER, *Zeit. anorg. Chem.*, 1980, 191, 12. — (25) HEVESY, *Zeit. physik. Chem.*, 1922, 101, 837. — (26) G. TAMMANN et G. VESL, *Zeit. anorg. Chem.*, 1926, 156, 355. — (27) A. SNEKAL, *Zeit. Elektrochem.*, 1928, 34, 472. — (28) W. NERNST, Thèse. — (29) A. BENRATH et C. TUEANDT, *Zeit. phys. Chem.*, 1908, 60, 693. — (30) A. BENRATH et J. WAINOFF, *Zeit. phys. Chem.*, 1911, 77, 257. — (31) A. BENRATH et H. TESCHE, *Zeit. phys. Chem.*, 1920, 96, 474. — (32) C. TUEANDT et E. LORENZ, *Zeit. phys. Chem.*, 1914, 87, 543. — (33) C. TUEANDT et H. RHINHOLD, *Zeit. Elektrochem.*, 1923, 89, 313; 1925, 81, 84; *Zeit. anorg. Chem.*, 1927, 160, 222. — (34) Joffé, 4^e Conseil inst. int^l phys. Solvay, 1927, p. 215. — (35) E. ROUSSEAU, Thèse, Lille, 1934. — (36) M. FOEX, *C. R. Acad. Sci.*, 1942, 814, 665; 1942, 815, 534; 1943, 810, 443. — (37) M. FOEX, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, 11, 6. — (38) SHIRUTA MORITAKU, *J. Japan Ceram. Assoc.*, 1987, 45, 149.

(Laboratoire des Hautes Températures
et des Terres Rares
de l'Institut de Chimie de Paris).

N° 75. — Estérification nitrique et nitration d'amino-alcools;
par Jacques BARBIÈRE (2.2.44).

Le présent travail porte, d'une part, sur l'estérification nitrique d'amino-alcools dans la série acyclique à fonction alcool primaire (dérivés de l'amino-éthanol) et à fonction secondaire et même tertiaire, et, d'autre part, dans la série aromatique, sur l'action de l'acide nitrique sur les benzyl-, phényléthyl- et phénylpropylamino-éthanol. Dans ces derniers amino-alcools la fonction alcool est estérifiée par l'acide nitrique mais le noyau lui-même est nitré. Les proportions respectives des isomères meta ou para-nitrés ainsi obtenus dépendent de la place dans l'amino-alcool de la fonction aminée par rapport au noyau aromatique.

Les essais de nitration déjà effectués sur l'éphédrine ont été complétés et ont montré que non seulement un reste nitré se fixait sur le noyau mais que la fonction alcoylée était estérifiée par l'acide nitrique.

La même étude a été faite pour les isomères de l'éphédrine, de la pseudo-éphédrine et de l'isoéphédrine.

Nous avons étudié l'action de l'acide nitrique sur un certain nombre d'amino-alcools appartenant à la série acyclique et aromatique (1).

Nous donnerons ici les résultats principaux obtenus au cours de cette étude.

Dans la série acyclique nous avons préparé des esters nitriques d'amino-alcools dérivés de l'amino-éthanol par substitution à l'hydrogène de la fonction amine d'un radical gras de poids moléculaire croissant (méthyl, éthyl, propyl, butyl, isobutyl, isoamyl, cyclohexyl).

La méthode de préparation de ces esters est celle qui a été utilisée pour la préparation de l'ester nitrique du nitrate de monoéthanolamine (2): action d'un excès d'acide nitrique très concentré (au moins 97 0/0) sur le nitrate de l'aminoalcool, à — 5° environ en agitant. Après avoir distillé sous pression réduite l'excès d'acide nitrique on précipite le mélange réactionnel dans l'éther refroidi à — 10°. On obtient ainsi une masse cristalline blanche que l'on essore, lave à l'éther et recristallise dans un solvant approprié (alcools éthylique, propylique, butylique ou cétones, acétone, méthyl-éthyl-cétone).

Les nitrates d'esters nitriques obtenus de formule générale $R\ NH\ CH_2\ CH_2\ ONO_2$, NO_2H (R = radical alkyl) traités par le carbonate de soude en présence d'éther libèrent la base nitrée qui n'est en général pas stable, et se décompose en donnant une masse résineuse et des vapeurs nitreuses. Cette instabilité est due vraisemblablement à la proximité des fonctions amine et ester nitrique dans la molécule.

L'ester nitrique du nitrate de diméthyl-aminoéthanol (CH_3), $N\ CH_2\ CH_2\ ONO_2$, NO_2H était particulièrement intéressant à préparer car on obtient par cette voie facilement l'iodhydrate de la *choline nitrée* (CH_3), $NI-CH_2\ CH_2\ ONO_2$, que l'on peut transformer en chloraurate ou platinate, sels déjà décrits dans la littérature mais obtenus d'une manière beaucoup moins simple (3) (4).

Dans la *série aromatique* nous avons spécialement étudié l'action de l'acide nitrique sur les benzyl, phényl-éthyl et phényl-propyl-aminoéthanol, dans lesquels la fonction aminée est séparée du noyau aromatique respectivement par un, deux, trois atomes de carbone.

La nitration de ces corps permet d'introduire l'azote dans la molécule sous 3 formes: nitrate, ester nitrique, dérivé nitré dans le noyau aromatique, et l'on pouvait se demander si la position ortho, para ou meta occupée par le dérivé nitré dans le noyau dépendait du nombre d'atomes de carbone de la chaîne latérale séparant la fonction amine du noyau aromatique.

Nous avons été guidés dans ces recherches par les travaux de Ingold et de ses collaborateurs sur la détermination des proportions d'isomères meta et para nitrés obtenus dans la nitration de la benzylamine, phényléthylamine, phénylpropylamine (5) (6); ces proportions sont les suivantes:

	dérivé meta 0/0	dérivé para 0/0
Benzylamine	49	43
Phényléthylamine	13	64
Phénylpropylamine	3	73

Plus le nombre d'atomes de carbone séparant le noyau aromatique de l'azote de la fonction amine est grand, plus est élevée la proportion d'isomère para.

Nous avons retrouvé des résultats du même ordre pour les benzylamino-éthanol et phényléthylamino-éthanol dont nous avions donné les premiers résultats d'essais de nitration dans un précédent mémoire (7).

La proportion d'isomère para, déterminée par oxydation des dérivés nitrés en acides nitrobenzoïques a été trouvée de 42 0/0 pour le benzyl-amino-éthanol et

Cette oxydation est assez difficile et délicate et le rendement de l'oxydation, de l'ordre de 70 0/0, est inférieur à celui obtenu par les auteurs précités dans l'oxydation des dérivés nitrés des benzyl et phényléthylamine.

Nous avons étudié, d'autre part, la nitration de l'éphédrine et de ses isomères, pseudo-éphédrine et isoéphédrine.

Les premiers essais de nitration de l'éphédrine et de la pseudo-éphédrine ont fait l'objet de brevets pris sur la Société Merck (8). Ces brevets mentionnent l'obtention du 4'-nitro-phényl-1-oxy-1-méthylamino-2 propane nitraté :



Nous avons pensé qu'il y avait lieu de compléter ces résultats.

Partant de l'éphédrine ou de la pseudo-éphédrine, et employant un bain de nitration plus concentré que Merck nous avons non seulement nitré dans le noyau en para, mais aussi estérifié la fonction alcool.

On pouvait se demander si les deux produits de nitration ainsi obtenus avec les deux isomères étaient différents. On sait en effet que l'éphédrine se transforme assez facilement en pseudo-éphédrine : en acétylant le chlorhydrate d'éphédrine et le chlorhydrate de pseudo-éphédrine, on obtient un seul et unique composé (9).

Le même phénomène se produirait-il lorsqu'on estérifierait par l'acide nitrique la fonction alcool de l'éphédrine et de la pseudo-éphédrine ?

Les produits que nous avons obtenus sont, après recristallisation dans l'alcool absolu, d'apparence très voisine : ce sont des cristaux prismatiques légèrement colorés en jaune que l'on ne peut identifier par un point de fusion car ces esters nitriques se décomposent avant de fondre.

Pour décider si nous étions en présence de deux corps identiques ou différents, nous avons traité chacun d'eux par la soude normale en quantité calculée pour neutraliser le nitrate et saponifier l'ester nitrique.

Si les deux produits en question avaient été identiques, nous aurions dû obtenir par le traitement à la soude la même base : 4'-nitro-phényl-1-oxy-1-méthylamino-2-propane décrite par Merck pour la para nitro-éphédrine (F. 105°-107°).

Il n'en a pas été ainsi. Nous avons effectivement retrouvé cette dernière base en saponifiant le nitrate de l'ester nitrique de la para-nitro-éphédrine ; mais le traitement dans les mêmes conditions de l'ester nitrique du nitrate de para-nitro-pseudo-éphédrine a donné un produit différent (F. 122°) ne présentant pas de caractère basique, et qui semblerait résulter de l'interaction des fonctions -CHONO_2 et -NHCH_2 de la molécule lorsque le nitrate a été neutralisé par la soude.

Cette hypothèse trouverait sa confirmation dans le fait qu'une telle interaction doit être plus facile avec la pseudo-éphédrine qu'avec l'éphédrine, si l'on admet avec Emde et Spaenhauer (10) et Manske et Johnson (11) que les fonctions oxhydryles et aminées sont voisines dans la pseudo-éphédrine.

La nitration de l'iso-éphédrine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNHCH}_2\text{CHOHCH}_2$, isomère de position de l'éphédrine nous conduit au nitrate de l'ester nitrique de la meta nitro isoéphédrine : $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHNHCH}_2\text{CHONO}_2\text{CH}_2$, NO_2H . La position de NO_2 dans le noyau a été fixée (3) par oxydation du produit au moyen du permanganate.

On a vu que la nitration de l'éphédrine nous avait au contraire conduit à isoler le dérivé para-nitré.

On retrouve ainsi les résultats obtenus pour la nitration des benzyl et phényléthyl-amino-éthanol. Dans l'isoéphédrine l'azote est fixé sur le premier atome de carbone de la chaîne : la nitration s'effectuera principalement en méta comme pour le benzylaminoéthanol ; dans l'éphédrine, l'azote est fixé sur le second atome de carbone de la chaîne : la nitration s'effectuera surtout en para (cas du phényléthylaminoéthanol).

L'ensemble de ce travail a été effectué à l'Institut Pasteur, dans le Laboratoire de Chimie Thérapeutique sous la direction de M. Ernest Fourneau.

Nous remercions M. Daniel Bovet d'avoir bien voulu effectuer les essais physiologiques sur les produits que nous avons préparés. Ces essais ont permis de montrer que les esters nitriques d'amino-alcools étaient doués de propriétés pharmacodynamiques intéressantes qui seront publiées dans un autre mémoire.

Nous adressons en terminant nos remerciements affectueux à M. Roger Maréchal dont l'aide et le dévouement nous ont été si précieux pendant l'exécution de tout ce travail.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Nitration d'alkyl amino-alcools.

Mono éthanolamine nitrate, ester nitrique : $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$, NO_2H .

Cristaux blancs nacrés (2) F = 103° (alcool absolu).

La base libre $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}$, a été obtenue en agitant le nitrate avec du carbonate de soude en excès en présence d'un peu d'eau et d'éther.

On évapore ensuite l'éther avec précaution sous vide : il reste une huile légèrement jaune qui, placée sous dessiccateur, se trouble peu à peu en s'épaississant et donnant une masse résineuse, très soluble dans l'eau.

La base libre n'est donc pas stable.

La solution étherée de la base traitée par l'acide chlorhydrique en solution dans l'éther donne des cristaux blancs de chlorhydrate :



Trouvé Cl 25,05

(alcool absolu) T: 115°

Calculé 24,91

Benzoylamino éthanol, ester nitrique : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$ (*).

Ce dérivé a été obtenu en faisant réagir molécule à molécule le chlorure de benzoyle et le nitrate de l'amino-éthanol-ester nitrique, en présence de soude suivant la technique de Shotten Baumann.

Le produit cristallise lorsque la presque totalité du chlorure de benzoyle a été ajoutée. On essore, lave à l'eau et fait recristalliser dans l'alcool dilué.

Cristaux blancs F = 71°.

Trouvé N 18,25 Calculé N 18,83

Diéthanolamine nitrate, ester nitrique : $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2, \text{NO}_2\text{H}$.

Cristaux blancs nacrés F = 127° (alcool absolu) : (bain de mercure).

Triéthanolamine nitrate, ester nitrique : $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2)_3, \text{NO}_2\text{H}$.

Cristaux blancs F = 74° (méthanol) (bain de mercure) suivi de décomposition.

Ainsi que le signale le brevet anglais de la Nobel, ce sel est immédiatement hydrolysé dans l'eau.

On peut faire ainsi un dosage presque quantitatif en titrant l'acide nitrique immédiatement libéré.

La base précipite sous la forme d'une huile que l'on peut extraire à l'éther. C'est un produit peu stable qui se décompose par chauffage avec l'émission de vapeurs nitreuses.

Méthyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique : $\text{CH}_3\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2, \text{NO}_2\text{H}$.

Cristaux blancs F = 71° (méthyléthylcétone) : (petit tube).

Trouvé N 22,58 Calculé 22,95

Éthyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique : $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2, \text{NO}_2\text{H}$.

Cristaux blancs F = 68° (méthyléthylcétone) (petit tube).

Trouvé N 21,15 Calculé N 21,30

Propyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique : $\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2, \text{NO}_2\text{H}$.

Cristaux blancs hygroscopiques. F = 77° (alcool + éther) : (petit tube).

Butyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique : $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2, \text{NO}_2\text{H}$.

F = 104° (alcool + éther) (petit tube), hygroscopique.

Isobutyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique :



Cristaux prismatiques blancs. F = 190° (alcool absolu) (bain de mercure), décomposition instantanée.

Isoamyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique :



On obtient un produit blanc cristallin très hygroscopique que l'on ne peut faire recristalliser. F = 97° (petit tube).

Trouvé N 17,11 Calculé N 17,57

Cyclohexyl aminoéthanol nitrate : $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{NO}_2\text{H}$.

Cristaux blancs F = 118°-120° (alcool absolu) (bain de mercure).

Cyclohexyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique : $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2, \text{NO}_2\text{H}$.

Obtenu à partir du précédent.

Cristaux blancs feutrés F = 135° (alcool butylique) (bain de mercure).

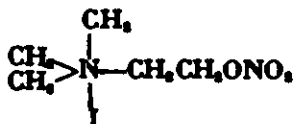
Trouvé N 16,45 Calculé N 16,73

(*) Pour la commodité de la nomenclature et de la mise en fiche nous avons préféré cette manière de désigner les corps plutôt que d'écrire nitrate de l'ester nitrique d'amino-alcool.

Diméthyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique :

Prismes $F = 63^\circ$ (alcool absolu) (petit tube).

Trouvé N 21,07 Calculé N 21,31

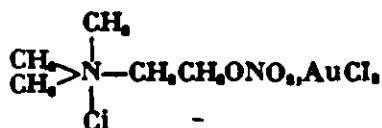
Iodométhylate de diméthylaminoéthanol, ester nitrique.

(Iodure de nitrocholine)

On a préparé ce corps par action de l'éthylate de sodium sur le nitrate de l'ester nitrique de l'aminoéthanol en solution alcoolique. Après filtration du nitrate de soude, on ajoute l'iodure de méthyle en quantité juste suffisante. Après une nuit il précipite au sein de la solution alcoolique des aiguilles que l'on fait recristalliser dans l'alcool absolu.

$F = 168^\circ\text{--}170^\circ$.

Trouvé 45,45 Calculé 45,97

Chloroaurale :

On a préparé ce corps très facilement à partir de l'iodométhylate précédent que l'on a traité par le chlorure d'argent, puis par le chlorure d'or. Déjà décrit par Schmidt et Wagner (4).

$F. 133^\circ$.

Oxyéthyl morpholine nitrate, ester nitrique.

Cristaux blancs $F = 97^\circ$ (alcool absolu) (bain de mercure).

Trouvé N 17,5 Calculé N 17,57

Amino-1-propanol-2-nitrate, ester nitrique : $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHONO}_2\text{CH}_2\text{NO}_2\text{H}$.

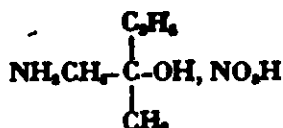
Cristaux blancs $F = 94^\circ$ (alcool absolu) (petit tube).

Trouvé N 22,65 Calculé N 22,95

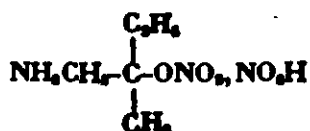
Amino-1-propanediol-2 nitrate, esters nitriques : $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHONO}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2, \text{NO}_2\text{H}$.

Cristaux blancs $F = 90^\circ$ (alcool butylique) (bain de mercure).

Trouvé N 22,23 Calculé N 22,95

Amino-1 méthyl-2 butanol-2 nitrate.

Cristaux blancs $F = 45^\circ$ (petit tube).

Amino-1 méthyl-2 butanol-2 nitrate, ester nitrique.

Cristaux blancs très hygroscopiques que je n'ai pu faire recristalliser.

J'ai libéré la base par le carbonate de soude extrait à l'éther et fait le chlorhydrate par addition d'éther saturé d'acide chlorhydrique.

On obtient ainsi des cristaux blancs, $F = 115^\circ$ (alcool + éther) (bain de mercure).

Dosage :

Trouvé Cl	19,33	Calculé Cl	19,21
Trouvé N	15,15	Calculé N	15,17

II. — Nitration d'aryl allyl amino-alcools.

A. — Nitration du benzylamino-éthanol.

Nous avons montré (7) que l'action de l'acide nitrique à 99 0/0 sur le nitrate de benzylamino-éthanol conduisait, après recristallisation dans l'eau chaude du produit brut au méta nitro benzylaminoéthanol nitrate, ester nitrique : NO_2 (3) $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$, $\text{NO}_2\text{H F}$. (205°, fusion et décomposition instantanée).

Par analogie avec ce qu'on obtient pour la benzylamine, il était vraisemblable de penser que le produit brut de nitration était un mélange des isomères ortho, para, méta.

Nous avons préparé séparément chacun de ces isomères en partant des *nitrobenzylamino-éthanol*s, obtenus en mélangeant 1 molécule de nitro-chlorure de benzyle (ortho, méta ou para) avec trois molécules de monoéthanolamine. La réaction est très exothermique, après refroidissement on alcalinise, on extrait la base libérée à l'éther, on chasse l'éther et on purifie la base par recristallisation dans un solvant approprié.

Ortho nitro benzylamino-éthanol : F. (éther) 45°-46°.

Chlorhydrate F (alcool)	162°
Nitrate F (alcool absolu)	140°

aiguilles jaunes.

Para nitro benzylamino-éthanol : F. (benzène) 82°.

Chlorhydrate F (alcool absolu)	141°
Nitrate F (alcool absolu)	130°

aiguilles jaune clair.

Méta nitro benzylamino-éthanol :

Base F (benzène)	76°
Nitrate F (alcool)	145°-146°

*Esters nitriques des nitro benzylamino-éthanol*s :

A. — Nitrate de nitro benzylamino-éthanol	$\frac{1}{100}$ mol	2,6
B. — Acide nitrique à 100 0/0	$\frac{5}{100}$ mol	3,15

On verse A dans B par petites fractions en agitant mécaniquement, la température restant au-dessous de — 5°; on verse le produit de la réaction sur un peu de glace broyée, un produit blanc précipite.

Ortho nitro benzylamino-éthanol nitrate, ester-nitrique :

Prismes F (alcool absolu) 116°.
Solubilité dans l'eau à 20° : 4,7 0/0.

Para nitro benzylamino-éthanol, nitrate-ester nitrique :

Aiguilles fines : F (alcool) 180° (fusion et décomposition instantanée au bain de mercure).
Solubilité dans l'eau à 20° : 0,85 0/0.

Méta nitro benzylamino-éthanol, nitrate, ester nitrique :

Prismes blancs (eau) F : 205° (fusion et décomposition instantanée au bain de mercure).
Solubilité dans l'eau à 20° : 0,27 0/0.

On a déterminé pour les trois isomères ortho, para, méta, l'absorption dans l'ultra-violet. Les courbes qui représentent en fonction de la fréquence le logarithme de l'absorption moléculaire sont très voisines, la position de NO_2 dans le noyau n'a qu'une faible influence sur l'absorption.

Identification du produit brut de nitration du benzylaminoéthanol. — A l'aide des caractéristiques que nous avons données pour les nitrobenzylaminoéthanol, nitrate-esters nitriques, nous avons pu identifier dans le produit brut de nitration du benzylaminoéthanol deux des isomères que l'on pouvait vraisemblablement

nitriques. En dissolvant en effet dans l'eau à l'ébullition le produit brut de nitration, on a obtenu après deux recristallisations de beaux cristaux blancs prismatiques F. 205° (fusion et décomposition instantanée au bain de mercure). L'oxydation de ce produit par le permanganate de potassium en solution alcaline a donné l'acide métanitrobenzolque :

F. 136°-138° (mélange avec l'acide méta nitrobenzolque pur : pas d'abaissement du point de fusion).

L'isomère para étant plus soluble dans l'eau que le méta les eaux mères de recristallisation du méta nitrobenzylamino-éthanol nitrate-ester nitrique, concentrées, ont laissé déposer des cristaux de plus en plus riches en isomères para, qui par recristallisation dans l'alcool ont donné finalement des aiguilles crème.

F. 180° (décomposition et fusion instantanée au bain de mercure).

L'oxydation par le permanganate de potasse alcalin a donné l'acide paranitrobenzolque :

F. 232° (mélange avec l'acide paranitrobenzolque pur : pas d'abaissement du point de fusion).

Détermination de la proportion d'isomères para et méta. — Nous avons transformé 2 g de produit brut de nitration en acides nitrobenzolques par oxydation au moyen d'acide nitrique dilué ($d = 1,16$).

Après 12 heures d'ébullition, il se dépose par refroidissement des cristaux d'acide nitrobenzolque que l'on sépare. Le filtrat est extrait à l'éther, l'extraction étherée lavée à l'eau carbonatée. Les eaux alcalines sont ensuite acidifiées par l'acide chlorhydrique, puis on extrait les eaux acides à l'éther, trois fois. L'éther séché et évaporé laisse comme résidu une nouvelle portion du produit d'oxydation.

La séparation des acides para et méta nitrobenzolques a été effectuée suivant la technique donnée par Baker et Ingold (12) en utilisant :

Les différences de solubilité des acides ortho, méta et para nitrobenzolques dans le chloroforme;

Les différences de solubilité des sels de baryum des acides ortho, méta et para nitrobenzolques dans l'eau.

Le mélange des acides nitrobenzolques provenant de l'oxydation de 2 g de produit est trituré à 20° avec 15 g de chloroforme. La partie insoluble après trituration est constituée par de l'acide para nitrobenzolque pratiquement pur.

L'extrait chloroformique est évaporé dans le vide et le résidu, dissous dans 150 cm³ d'eau est neutralisé exactement par une solution décimormale de baryte en présence de phénolphthaléine comme indicateur.

La solution des sels de baryum obtenue est concentrée jusqu'à faible volume (5 cm³) de sorte que le sel de baryum de l'acide méta nitrobenzolque précipite et que le sel de baryum de l'acide ortho reste en solution.

Le précipité de sel de baryum de l'acide méta est filtré, lavé à l'alcool et l'éther, puis transformé en acide méta nitrobenzolque par action d'acide chlorhydrique dilué. La solution chlorhydrique est extraite à l'éther. On sèche et on concentre l'éther qui abandonne l'acide méta nitrobenzolque cherché.

En utilisant cette méthode, nous avons d'abord préparé un mélange synthétique 50/50 de méta et para nitro benzylaminoéthanol nitrates esters nitriques purs. 2 g ont donné par oxydation, avec un rendement de 70 0/0 des quantités égales (0,55 g) d'acide méta et para nitrobenzolque. Cette expérience prouve que l'oxydation n'est pas sélective et qu'elle permet de retrouver les proportions d'isomères existant dans le mélange initial.

Appliquant alors la méthode à 2 g de produit brut de nitration nous avons obtenu, par oxydation (*), avec un rendement de l'ordre de 70 0/0, un mélange d'acides nitrobenzolques à partir duquel nous avons isolé :

42 0/0 d'isomère para.
49 0/0 d'isomère méta.

B. — Nitration du benzylamino-diéthanol.

Nous avons signalé dans un précédent mémoire (7) que l'action de l'acide nitrique à 36° B sur le benzylamino diéthanol, en vue de la préparation du nitrate de ce corps ne conduisait pas à un produit cristallisé, mais à une huile. La même conclusion avait été donnée pour le nitrobenzylamino-éthanol, nitrate ester nitrique.

Nous avons repris ce dernier essai dans les conditions suivantes :

Benzylamino diéthanol 1/20 mol.....	10 g
NO ₂ H à 100 5 × 2/10 mol	63 g

(*) L'oxydation par le permanganate alcalin que nous avons aussi essayée dans ce cas ne nous a pas donnée de bons résultats : elle était irrégulière et se faisait avec de mauvais rendements.

Nitration effectuée à -10° — 15° . Après introduction totale du benzylamino-éthanol, on laisse remonter la température à 0° puis on verse sur l'eau glacée. On obtient une masse pâteuse. On décante l'eau, lave rapidement car le produit s'hydrolyse facilement, puis on reprend par l'alcool la masse pâteuse qui cristallise.

F = 104° (alcool) (petit tube) décomposition.

Trouvé N 17,91 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_2N_2$ 17,81

L'oxydation au permanganate conduit à l'acide méta nitro benzolique. Le corps obtenu correspond donc à la formule :



Nous avons préparé d'ailleurs par une autre voie ce composé, ainsi que ses isomères ortho et para en faisant agir l'acide nitrique sur les méta, ortho et para nitrobenzylamino-diéthanol.

Ortho nitro benzylaminodiéthanol.

A. — Ortho nitro chlorure de benzyle	$\frac{1}{10}$ mol.....	17,1 g
B. — Diéthanolamine	$\frac{3}{10}$ mol	31,5 g

On verse B dans A; la réaction est beaucoup moins exothermique avec la diéthanolamine qu'avec la monoéthanolamine. On porte 3 heures au bain-marie; après refroidissement, et lavage à l'eau, on obtient une huile qui cristallise par grattage.

F = 61° (eau ou benzène chaud).

Trouvé N 11,70 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_2N_2$ 11,7

Chlorhydrate plaquettes F = 192° (alcool)

Nitrate F = 156° – 157° (alcool)

Orthonitro benzylamino diéthanol, nitrate, ester nitrique. — Par action d'acide nitrique concentré à basse température (-10°) sur le nitrate précédent, et précipitation dans l'eau glacée du produit de la réaction :

Trouvé N 17,69 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_2N_2$ 17,81

Ce produit s'hydrolyse rapidement dans l'eau avec mise en liberté d'acide nitrique.

Paranitro benzylamino diéthanol. — Même mode opératoire que pour le dérivé ortho.

Le produit brut obtenu F = 72° est transformé en chlorhydrate F = 123° – 124° à partir duquel on régénère la base que l'on fait recristalliser dans le benzène F = 76° .

L'action de l'acide nitrique à 36° B en vue d'obtenir le nitrate, et de l'acide nitrique à 100 0/0 pour obtenir l'ester nitrique n'a pas permis d'obtenir de produit cristallisé.

Méta nitro benzylamino diéthanol. — Même mode opératoire que pour le dérivé ortho F = 70° (benzène). Chlorhydrate F = 158° (alcool à 95°) (petit tube).

Nitrate, ester nitrique. — Le produit résultant de l'action sur la base précédente de l'acide nitrique concentré à basse température donne par précipitation dans l'eau glacée un produit blanc, facilement hydrolysable que l'on peut recristalliser dans l'alcool à 95° .

F = 104° (petit tube) (décomposition).

Trouvé N 17,63 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_2N_2$ 17,81

Ce produit est identique à celui isolé dans la nitration directe du benzylamino-diéthanol.

C. — Nitration du phényléthylaminoéthanol.

Le phényléthylaminoéthanol a été préparé par action de la phényléthylamine sur la chlorhydrine du glycol (13). Nous l'avons obtenu en condensant des quantités équimoléculaires de chlorure de β -phényléthyle et de monoéthanolamine (7).

Nous avons amélioré le rendement en employant un excès de monoéthanolamine :

A. — Chlorure de β -phényléthyle	$\frac{1}{10}$ mol.....	13 g
B. — Monoéthanolamine	$\frac{3}{10}$ mol	18,3 g

On verse en une seule fois la totalité de B dans A; contrairement à ce qu'on a observé pour la préparation du benzylaminoéthanol il n'y a pas élévation de température. On agite et facilite la miscibilité en ajoutant un peu d'alcool (15 cm³), puis on porte à l'ébullition au reflux pendant 8 heures. On évapore l'alcool sous vide, on acidifie par ClH à 10 0/0, on extrait à l'éther. L'extrait étheré, séché et concentré laisse un très faible résidu de chlorure de β -phényléthyle : 0,3 g.

La solution acide concentrée et alcalinisée au tournesol jusqu'à neutralité par la soude à 36° B est extraite au chloroforme, en présence de CO₂Na₂.

L'extrait chloroformique séché et concentré laisse une huile qui est distillée. Après une faible tête on obtient le phényléthylaminoéthanol :

E_b = 168°-170° Rendement : 70 0/0.
n_D²⁰ = 1,535 d₄ = 1,038

Nous avons identifié (7) par nitration de ce produit au moyen d'acide nitrique à 99-100 0/0 le paranitrophényléthyl aminoéthanol, nitrate-ester nitrique. F. (alcool absolu) 135°.

Nous avons cherché la proportion de cet isomère existant dans le produit brut de nitration, tel qu'il est obtenu par précipitation dans l'eau de la solution acide, avant toute recristallisation.

A cet effet on a oxydé exactement dans les mêmes conditions le produit brut et le para nitro-phényléthyl aminoéthanol-nitrate-ester nitrique pur obtenu plus loin et en faisant le rapport des poids d'acide paranitrobenzoïque obtenus.

L'oxydation a été faite au moyen de permanganate de potassium en solution alcaline : suivant la technique de Holléman (14) et Gosshanhart et Ingold (6).

1 g de produit à oxyder est dissous dans 100 cm³ d'eau additionnée de 3 cm³ de soude à 10 0/0. On porte à ébullition pendant 8 heures en ajoutant petit à petit par fraction de 15 cm³, 150 cm³ d'une solution aqueuse de permanganate de potassium à 3 0/0.

On attendait entre chaque addition de 15 cm³ de solution de permanganate que la coloration pourpre ait disparu.

On a ainsi trouvé 65 0/0 d'isomère para pur dans le produit brut de nitration.

Nitration du phényléthylamino-diéthanol. — Le phényléthylaminodiéthanol a été obtenu de la même manière que le phényléthylaminoéthanol : condensation de 1 molécule de chlorure de β -phényléthyle avec 3 molécules de diéthanamine :

E_b = 225° Rendement 62 0/0.
n_D²⁰ : 1,532 d₄ : 1,077

Par action de l'acide nitrique à 100 0/0 dans les conditions habituelles, sur ce composé on a cherché à obtenir le nitrate de l'ester nitrique du nitrophényléthylaminodiéthanol. On n'a obtenu en précipitant dans l'eau le produit de la nitration qu'une huile qui est probablement la base nitrée, résultant de l'hydrolyse du nitrate.

Para nitro phényl-éthyl-amino-éthanol. — Obtenu par action de 1 molécule de para nitro chlorure de β -phényléthyle sur 3 molécules de monoéthanolamine, dans les mêmes conditions que celles employées à partir de nitrochlorure de benzyle et monoéthanolamine pour la préparation des nitrobenzylamino-éthanol.

F = 68° (benzène).

Chlorhydrate F = 154°-155° (alcool absolu)
Nitrate F = 102°-103° (alcool absolu)

Para nitro phényl-éthyl-amino-éthanol, nitrate, ester nitrique. — Action de l'acide nitrique concentré sur le nitrate précédent.

F = 135° (alcool absolu).

Nous avons vu plus haut qu'on l'isolait dans la nitration directe du phényléthylaminoéthanol.

Ortho nitro-phényl-éthyl-amino-éthanol. — On part de l'ortho nitro chlorure de β -phényléthyle (1 molécule) et de monoéthanolamine (3 molécules).

On transforme la base en chlorhydrate par l'acide chlorhydrique dilué. Par concentration et reprise à l'alcool on isole des cristaux F = 111°-112° (méthyl-éthyl-cétone).

Dosage : Trouvé Cl 14,41 Calculé pour C₁₂H₁₇O₂N₂Cl 14,40

La base libérée à partir du chlorhydrate est une huile qui se colore rapidement à la lumière, on l'a transformé immédiatement en *nitrate ester nitrique* (action de l'acide nitrique à 100 0/0).

F = 153°-154° (alcool à 95°).

Trouvé N 17,68 Calculé pour C₁₂H₁₇O₂N₂ 17,61

Phénylpropyl aminoéthanol $C_6H_5(CH_2)_3NHCH_2CH_2OH$.

On l'a obtenu comme ses homologues benzyl et phényl éthyl par condensation à 1 molécule de chlorure de phényl-propyle avec 3 molécules de monoéthanolamine, suivant le processus habituel.

Eb. = 143°-145° Rendement: 73 0/0.

Nitration par l'acide nitrique concentré.

A. — Phénylpropylaminoéthanol $\frac{4}{100}$ mol..... 7,16
B. — Acide nitrique 100 0/0 20 cm³.

On coule A dans B, en agitant; température entre — 10° et — 5°. Après introduction totale de A, on agite 1/4 d'heure à 0° puis on précipite sur l'eau glacée. Une huile précipite puis cristallise, on la sépare des eaux mères acides.

Traitement du produit précipité. — Après plusieurs recristallisations dans l'alcool à 45° le point de fusion se fixe à 132°.

Dosage d'azote:

Trouvé N 18,3 Calculé pour $C_6H_5(NO_2)(CH_2)_3NHCH_2CH_2ONO_2$, NO_2H 18,56

Il s'agit d'un dérivé dinitré dans le noyau.

Traitement des eaux-mères acides. — Après neutralisation à la soude, extraction à l'éther, on sèche la solution étherée et on précipite celle-ci par HCl gazeux, on obtient des cristaux de chlorhydrate F = 175°-176° (alcool à 95°).

Dosage:

Trouvé Cl 11,1 Calculé pour $C_6H_5(NO_2)(CH_2)_3NHCH_2CH_2ONO_2$, HCl 11,5

Il s'agit d'un dérivé mononitré dans le noyau. L'oxydation par le permanganate alcalin conduit à l'acide paranitrobenzolique (F = 232°). Le groupe NO_2 est donc fixé en *para*.

III. — Nitration de l'éphédrine et de ses isomères.

1° Nitration de l'éphédrine racémique dans le noyau sans estérification nitrique de la fonction alcool.

Le nitrate d'éphédrine (aiguilles blanches, F = 135°) a été nitré d'après Merck (8).

Nitrate d'éphédrine $\frac{1}{20}$ mol 11,4 g
Sulfo-nitrique { Acide nitrique d = 1,4 10 cm³
Acide sulfurique d = 1,84 10 cm³

On ajoute petit à petit le nitrate d'éphédrine dans le sulfo nitrique (température 5° à 10°). On reprécipite ensuite le produit de la réaction sur 25 g de glace. Après quelques heures le liquide qui s'est troublé laisse déposer des cristaux qui, par recristallisation lente dans l'alcool absolu, donneront des cristaux, F. 190°-195° (fusion et décomposition instantanée).

Dosage d'azote: Trouvé N 15,56 Calculé pour $C_{10}H_{15}O_3N_2$ 15,27

L'oxydation de ce produit fournit l'acide paranitrobenzolique.

On a donc préparé le nitrate de para nitro éphédrine.



A partir de ce corps on a libéré la base F. 103° et préparé le chlorhydrate F = 260° (alcool absolu) (fusion et décomposition).

2° Nitration avec estérification de la fonction alcool. — On peut estérifier la fonction alcool en effectuant la nitration de l'éphédrine par l'acide nitrique à 100 0/0 ou un sulfonitrique formé de volumes égaux d'acide nitrique à 97 0/0 et d'acide sulfurique à 66° B.

Nitrate d'éphédrine $\frac{1}{10}$ mol 11,4 g
Acide nitrique à 100 0/0 $\frac{5}{10}$ mol 81,5 g

On introduit lentement le nitrate d'éphédrine dans l'acide nitrique en agitant et maintenant la température entre 5° et 0°. (Durée de l'opération: 35 minutes.)

On agite 15 minutes à 0° puis on précipite sur 100 g de glace. On obtient un précipité blanc cristallin que l'on essore et que l'on sèche à basse température. Poids : 10,5 g.

Par recristallisation lente dans l'alcool absolu (50 cm³ d'alcool absolu pour 1 g de produit), on obtient un dépôt de belles aiguilles :

Point de décomposition au petit tube 142° Produit A
Fusion et décomposition au bain de mercure 190°

Ce produit oxydé par le permanganate de potassium donne l'acide para nitro benzoi que :

Dosage d'azote : Trouvé 17,47 Calculé pour C₁₁H₁₃O₂N₂ 17,61

Il s'agit du nitrate de l'ester nitrique de la para nitro éphédrine :



3° *Pseudo-éphédrine, nitration avec estérification de la fonction alcool.* — Nous avons opéré dans des conditions analogues à celles de l'éphédrine en employant l'acide nitrique à 100 0/0 :

Pseudo-éphédrine 5 g
Acide nitrique à 100 16 cm³

La nitration a été faite entre — 5° et 0°. Le produit de la nitration a été précipité dans l'éther anhydre à — 10°. On obtient des cristaux blancs qui, après essorage et séchage à basse température, pèsent 5,5 g.

On recristallise dans l'alcool absolu dans des conditions absolument identiques à celles employées pour le nitrate de l'ester nitrique de la para nitro éphédrine. On obtient de belles aiguilles :

Point de décomposition au petit tube 145° Produit B
Fusion et décomposition au bain de mercure 190°

Dosage d'azote : Trouvé 17,4 Calculé 17,61

Afin de décider si ce produit était différent de celui obtenu dans les mêmes conditions avec l'éphédrine, nous avons traité chacun d'eux par la soude normale de manière à neutraliser le nitrate et à saponifier l'ester.

4° *Traitements à la soude des nitrates d'esters nitriques de nitro éphédrine et nitro pseudo-éphédrine.*

a) *Traitements du produit A.*

Produit A : 2 g.
Soude normale : 12,5 cm³ (soit 2 molécules de soude pour 1 molécule de A).

On agite et on laisse en contact 48 heures à la température ambiante dans un flacon bouché. Après ce laps de temps, on essore les cristaux formés et on les traite par l'éther. Une partie s'y dissout. On filtre la solution étherée, on la sèche sur SO₂Na, et concentre l'éther. Il se dépose des cristaux :

F = 98° (éther).
Chlorhydrate F = 260° (fusion et décomposition).

Trouvé Cl 14,2 Calculé pour C₁₁H₁₃O₂N₂Cl 14,4

Il s'agit du chlorhydrate de la para nitro éphédrine décrit plus haut :



b) *Traitements du produit B.*

Mêmes proportions que pour A, même durée de contact. Cependant l'action est différente. On obtient des cristaux beaucoup moins solubles dans l'éther que ceux obtenus à partir du produit A. La solution étherée, séchée, est divisée en deux portions :

La première est traitée par le gaz chlorhydrique. Aucun précipité ne se forme. Le produit ne présente pas de caractère basique ;

La deuxième est concentrée et laisse déposer des cristaux qui, après séchage, ont un point de fusion net de 122° :

Dosage d'azote : Trouvé N 16,4 Calculé pour C₁₁H₁₃O₂H₂ 16,47 (Dumas).

Il semble que les fonctions ester nitrique et amine réagissent l'une sur l'autre pour donner d'abord un composé cyclisé puis, peut-être, une nitramine (la réaction de Thiele et Lehmann sur les nitramines est positive).

5° *Nitration de l'isoéphédrine*. — Le nitrate d'isoéphédrine (cristaux blancs F. 129°-130°) a été nitré par l'acide nitrique à 100 0/0 de manière à nitrer le noyau et estérifier la fonction alcool :

Nitrate d'isoéphédrine $\frac{1}{20}$ molécule	11,4 g
Acide nitrique 100 0/0 $\frac{5}{10}$ molécules.....	31,5 g

La nitration est faite entre — 5° et 0°. On précipite dans l'éther anhydre à — 10°. On essore les cristaux, on les lave à l'éther et on sèche à basse température :

Rendement : 15 g.

En recristallisant lentement à partir de l'alcool absolu, on obtient des cristaux polymorphes :

F = 190° (fusion et décomposition).

L'oxydation par le permanganate de potassium donne l'acide méta nitrobenzoïque :

F = 136° (mélange avec acide méta nitrobenzoïque pur; pas d'abaissement).

Dosage d'azote : Trouvé N 17,47 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_5N_3$ 17,61

Il s'agit donc du nitrate de l'ester nitrique de méta nitro isoéphédrine :



(1) J. BARRIÈRE, *Contribution à l'étude de la nitration des amino-alcools*. Thèse de Doctorat, Paris, 1943. — (2) NAOUM et SOMMERFELD, *Dynamit D. G. Nobel* DRP 514-955, 516.284, 517-832, décembre 1929. — (3) J. EWINS-BIOCH, 1914, 8, 209. — (4) SCHMIDT et WAONER, 1904, 387, 37. — (5) GOSS INGOLD WILSON, *Chem. Soc.*, 1926, 189, 2440. — (6) GOSS HANHART INOOLD, *Chem. Soc.*, 1927, 180, 250. — (7) J. BARRIÈRE, *Bl.*, 1940, 7, 623. — (8) DALMER et OBERLIN (Merck), *DRP* 511-469; 521-729, C. 1931, 1361. — (9) CALLIESS, *Ephédrine et pseudo-éphédrine*. Thèse Marburg, 1912. — (10) EMDE et SPAENHAUER, *Heb. Chim. Acta*, 1930, 18, 3. — (11) MANSKE et JOHNSON, *Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 580. — (12) BAKER et INOOLD, *J. Chem. Soc.*, 1926, 189, 2462. — (13) CLIFFORD (Wing-Foot Co), *A. P.*, 2140 259, 12/1938; C. 1939, 1, 4123. — (14) HOLLEMAN, *R.*, 1915, 84, 263 et *R.*, 1914, 88, 23.

(Laboratoire de Chimie Thérapeutique Institut Pasteur).

ERRATUM

Tableau des poids atomiques 1942-1943 (*Bull. Soc. Chim.*, 1944, 11, 217)

Page 217, 8^e colonne, 5^e ligne (Nb), au lieu de ; 98,91 lire ; 92,91.

Page 217, 8^e colonne, 16^e ligne (Ra) au lieu de ; 222,05 lire ; 226,05.

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 OCTOBRE 1944.

Présidence de M. JOLIBOIS, ancien président.

En l'absence du président en exercice, G. DUPONT, notre ancien président P. JOLIBOIS, donne lecture de l'allocation que celui-là avait rédigée pour la séance de rentrée. En voici le texte intégralement.

MESDAMES, MESSIEURS ET CHERS COLLÈGUES,

Depuis notre précédente réunion, Paris a vécu des heures inoubliables, celles de la libération.

Au nom de la Société Chimique, je veux, en ouvrant cette séance, saluer la liberté reconquise, adresser un hommage au Chef qui l'incarne, m'incliner devant ceux de nos collègues, non encore dénombrés, qui sont tombés, et saluer enfin ceux qui, exilés ou résistants, ont souffert pour elle, mais sont heureusement de retour parmi nous.

A l'appel d'un Chef admirable qui, lui, ne douta jamais de la France et grâce à l'appui de ses alliés, le pays a su se tirer, à la force des poignets, de l'abîme où il semblait à jamais tombé.

Mais, comme le rappelait courageusement le Général de GAULLE, le plus dur reste à faire pour ce pays; suivant ses propres termes, à peine sortis du gouffre, complètement ruinés par 5 ans de batailles, d'oppression et de pillage, nos villes écrasées, nos usines détruites, privés de 300.000 morts et de 3 millions de prisonniers ou de déportés; sans ponts, sans chemin de fer, sans véhicules, sans charbon, ni carburants, ni courant électrique, il nous faut « battre l'ennemi, nous imposer à l'étranger, nous reconstruire et nous rénover ».

L'œuvre est ardue certes, et le pays aura besoin pour cela, de toute son énergie, de toute sa volonté retrempées. Mais cette énergie, cette volonté, quelque renouvelées qu'elles soient elles-mêmes par 4 ans de résistance à l'oppression, ne suffiraient pas, si elles n'étaient guidées par l'intelligence et par la science française que l'ennemi n'a pu, elles, réquisitionner.

Dans cette œuvre immense de reconstruction, quelle doit être la part de la chimie et plus particulièrement quel doit être le rôle de notre Société Chimique? C'est ce qu'il me semble utile d'envisager dès aujourd'hui.

Sans doute, avant la guerre, certaines de nos industries et c'est le cas de nos grandes industries chimiques, tenaient dans le monde un rang honorable et par leurs exportations, amélioraient la situation de notre balance commerciale, mais c'était malheureusement l'exception. Trop souvent notre industrie négligeant l'appui de la science; trop souvent, cédant aux méthodes de facilité, elle se contentait d'exploiter des brevets étrangers dans des usines montées d'après des plans périmés au lieu de faire l'effort nécessaire pour ouvrir des voies industrielles nouvelles. Grâce à la protection des barrières douanières ses produits pouvaient trouver quelques débouchés sur le marché intérieur, mais toute exportation lui était interdite.

Désormais, il ne devra plus en être ainsi. Si notre pays veut garder son indépendance si chèrement conquise, il devra savoir équilibrer sa balance commerciale et limiter ses importations à la mesure de ses exportations. Il lui faudra produire pour ses besoins, et, pour exporter, produire mieux et moins cher que ses concurrents.

Notre industrie aura pour cela besoin de cadres abondants et de haute valeur. Il lui faudra des ingénieurs nombreux et de haute qualité, et des laboratoires techniques actifs, travaillant en liaison étroite avec nos laboratoires de science pure. C'est plus particulièrement à la Société Chimique qu'il sera fait appel pour cela.

Notre pays, qui a vu naître la chimie avec Lavoisier, qui l'a vue se développer si magnifiquement dans le siècle qui suivit, est aujourd'hui, il faut l'avouer, en retard sur ses concurrents étrangers. L'avance prise en chimie par ceux-ci tient à l'énorme développement qu'ont pris, chez eux, les industries chimiques. La vitalité de notre science est en effet étroitement liée aux applications que le pays sait en retirer. Les cadres dont aura besoin notre industrie devront, d'ailleurs, comporter

Certes, nos Écoles d'ingénieurs trouveront, dans l'ardente jeunesse qui vient, des éléments que nous espérons excellents; mais les titres donnés par ces Écoles ne suffisent pas, les jeunes ingénieurs auront besoin d'acquérir des connaissances scientifiques et techniques, des qualités d'observation, que seule la pratique du laboratoire peut leur fournir. Ils devront connaître les méthodes et l'esprit du laboratoire pour pouvoir faire utilement appel à ses chercheurs et à ses maîtres. Enfin, ils devront se tenir au courant des travaux faits à l'étranger, non seulement dans leur spécialité, mais encore dans les branches voisines de la science et de l'industrie. Une documentation scientifique et technique rapide, claire et sûre leur sera donc indispensable. C'est ici que la Société chimique interviendra d'une façon efficace.

Depuis l'armistice, malgré les difficultés que vous connaissez, les restrictions de papier, les interdictions diverses, notre Société a pu vivre au ralenti. Dans nos réunions bimensuelles, dans celles de nos filiales de province, de nombreuses notes ont été présentées, mais beaucoup d'entre elles restent encore à imprimer en raison de l'extrême limitation du volume de notre Bulletin.

En ce qui concerne la documentation, un retard plus grand encore est à déplorer en raison de l'impossibilité où nous avons été de recevoir et d'analyser la plupart des périodiques des pays alliés.

Notre but le plus immédiat doit donc être de publier, dans le plus bref délai, ces mémoires et ces analyses, et vous pouvez compter pour cela sur le dévouement de notre Rédacteur en chef et de ses collaborateurs.

Ensuite, pour aider chacun de nous à se tenir au courant des découvertes récentes dans les divers chapitres de notre science, il sera bon de multiplier les conférences de mises au point, où l'un ou l'autre d'entre nous viendra apporter à ses collègues l'essentiel des connaissances acquises dans le domaine où il est le plus compétent.

C'est par ce rôle d'information, de liaison entre les chercheurs des diverses disciplines, entre les jeunes et les anciens, que notre Société pourra, non seulement poursuivre la voie qui était jusqu'à ce jour la sienne, mais élargir celle-ci et apporter des matériaux particulièrement précieux pour cette reconstruction et cette rénovation de notre pays auxquelles nous a si noblement conviés le Chef du Gouvernement.

Le PRÉSIDENT annonce que depuis notre dernière séance, l'Académie des Sciences a remis à M. Gabriel BERTRAND, son ancien Président, la plus belle distinction dont elle dispose à l'intention d'un chimiste : la médaille d'or à l'effigie de Lavoisier. La Société Chimique a prié M. Gabriel BERTRAND, d'agréer ses respectueuses félicitations.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Yves GRAFF, licencié ès sciences physiques, 38, rue Lacépède, Paris (5^e), présenté par MM. SALMON-LEGAGNEUR et VENE.

M. Emmanuel GORDON, ingénieur de l'Institut chimique de Rouen, 12, rue des Écoles, Paris (5^e), présenté par M. le Chanoine PALFRAY et M. ROVIRA.

M. Antoine DOUSSAN, licencié ès sciences, villa Julie, boulevard Victor-Hugo, Grasse (A.-M.), présenté par MM. GLITCHITCH et TRUCHI.

Les plis cachetés n^{os} 904 et 905 ont été déposés le 3 août par M. FORX.

M. le Chanoine PALFRAY présente la thèse de doctorat ès-sciences de G. IGOLIN, ingénieur chimiste E. C. M. soutenue devant la Faculté de Marseille, le 29 juin 1944,

Étude des produits de combinaison thermique de Fe_2O_3 et de P_2O_5 ;
par P. BRASSEUR.

L'étude par l'analyse thermochimique différentielle des combinaisons directes de P_2O_5 et de Fe_2O_3 a montré qu'il se forme successivement un métaphosphate, un orthophosphate, puis un pyrophosphate ou un phosphate basique. Pour définir d'une façon plus complète les composés obtenus, j'ai réalisé une série de produits dont la composition varie progressivement. Ils ont été préparés par calcination de mélanges exactement connus de phosphate d'ammonium et d'alun ferrique ammoniacal.

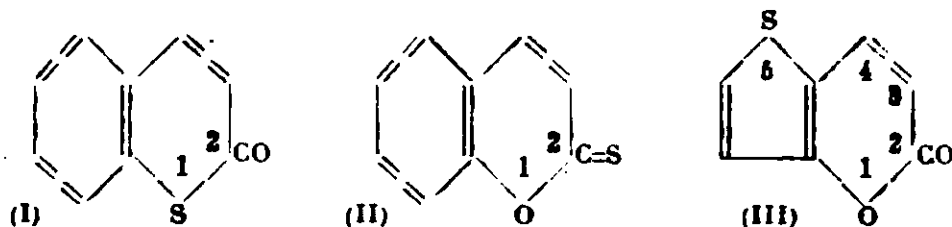
J'ai étudié les clichés de diffraction de rayons X, les propriétés magnétiques et les spectres de réflexion ultra-violet des corps ainsi obtenus. Les trois méthodes se recoupent parfaitement et confirment l'existence des quatre composés que j'avais déjà trouvés par l'analyse thermochimique, à l'exclusion de tout autre composé.

Nouvelles recherches sur les isostères soufrés des coumarines.

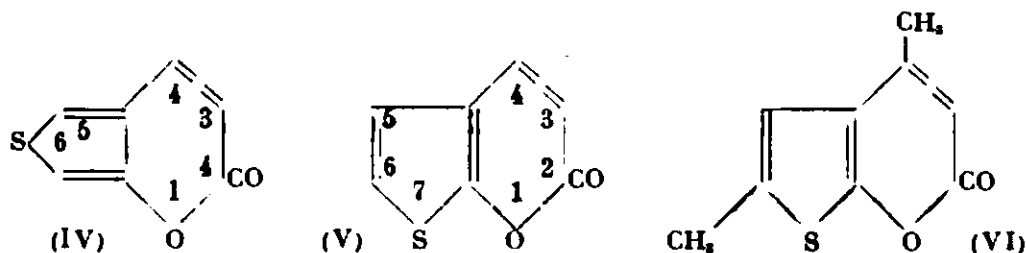
Dérivés des thio-5 coumarines;

par C. MENTZER, M^{lle} D. BILLET, D. MOLHO et DAT XUONG.

En remplaçant dans la molécule de coumarine un atome d'oxygène par du soufre, on aboutit à des corps appelés thio-1-coumarines (I) ou thio-2-coumarines (II)



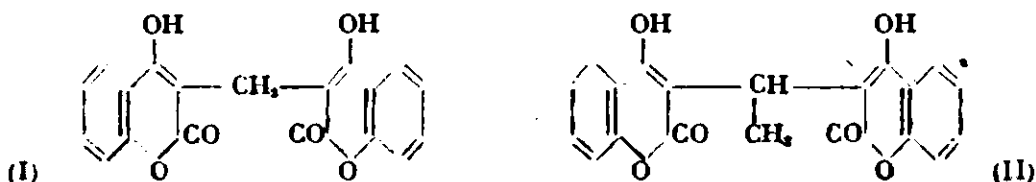
suivant la position de l'atome hétérocyclique dans le noyau pyrone. Mais les lois de l'isostérie permettent de prévoir également l'existence de thio-5-coumarines (III), de thio-6-coumarines (IV), et de thio-7-coumarines (V), c'est-à-dire de 3 classes



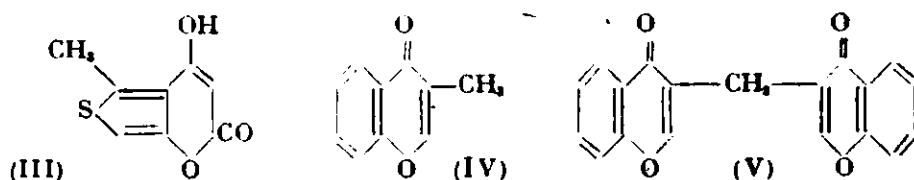
de dérivés organiques dont il n'existait pas jusqu'ici de représentants, à part la diméthyl-4.6-thiopénopyrone ou diméthyl 4.6-thio-7-coumarine (VI) que deux d'entre nous viennent tout récemment de décrire (C. MENTZER et M^{lle} BILLET, *Bull. Soc. Chim.*, sous presse). Entre temps il nous a été également possible de préparer quelques représentants du groupe des thio-5-coumarines, dont la synthèse fait l'objet de la présente communication. Par contre, aucun dérivé des thio-6-coumarines n'a pu être jusqu'ici obtenu. Des essais infructueux dans ce sens vont être décrits dans la communication suivante.

Recherches chimiques dans la série des antivitamines K (premier mémoire);
par C. MENTZER, P. MEUNIER, J. LECOCQ et M^{lle} D. BILLET.

L'étude des rapports entre la constitution chimique et l'action biologique de la méthylène 3.3' bis-hydroxy 4.4'-coumarine (I) a été surtout approfondie en vue



de la recherche de nouveaux médicaments contre les thromboses. D'après les travaux de STAHMANN, HUEBNER et LINK (*J. of biol. Chem.*, 1941, 138, 513) et surtout de JANSEN et JENSEN (*Zeitschr. f. Physiol. Chem.*, 1942, 277, 66), de faibles modifications de la structure de I suppriment complètement ses propriétés hémorragiques *in vivo*. Parmi les nombreuses substances étudiées, seule l'éthylidène-3.3' bis-hydroxy 4.4'-coumarine (II) s'est montrée capable de diminuer dans une certaine mesure la teneur en prothrombine du plasma; aussi la spécificité d'action de I pouvait être jusqu'ici considérée comme très grande. Au cours de ces deux dernières années nous avons nous-mêmes étudié une foule de corps à ce point de vue : tout d'abord des esters de I (monoacétate et diacétate, monopropionate et dipropionate), ensuite, guidés par les lois de l'isostérie, nous avons synthétisé la méthylène 3.3' bis-hydroxy-4.4' thio-1-coumarine et la méthylène 3.3'-bis-hydroxy-4.4'-quinoléine. Dans cet ordre d'idées nous pensions également aboutir à la méthylène 3.3' bis-hydroxy-4.4' thio-6 méthyl-5-coumarine par action du



Malheureusement ce dérivé qui aurait été le premier représentant connu du groupe des thio-6-coumarines n'a pu être obtenu jusqu'ici ni par la méthode d'Anschutz, ni par celle de Pauly et Lockemann. La loi du renversement de l'action vitaminique par doublement de la molécule nous a également guidé dans ces recherches. Deux d'entre nous (P. MEUNIER et C. MENTZER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, **25**, 80) avaient précédemment mis en évidence les propriétés vitaminiques K de la méthyl-3-chromone (IV). En remplaçant dans ce corps un atome d'hydrogène du groupement méthyle par une molécule de chromone, nous avons obtenu la méthylène 3,3'-bis-chromone (V) qui est bien une antivitamine K. L'étude biologique des divers dérivés mentionnés a déjà fait l'objet d'une communication spéciale (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, **25**, 379-383).

SÉANCE DU VENDREDI 24 NOVEMBRE 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. GRAFF, GORDON, DOUSSAN.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

MM. Helmy BASILIOS, 50, rue des Bernardins, Paris; Roland PERCEAU, licencié ès sciences, 57, rue de Seine. Paris (6^e), présentés par MM. MARQUIS et BARBOT.

M. André VALETTE, ingénieur I. C. P., 1, rue Bruant, Paris (13^e), présenté par MM. PRÉVOST et CHAMPETIER.

M. l'abbé Olivier RIOBÉ, professeur à l'Université catholique d'Angers, 21, rue d'Assas, Paris (6^e), présenté par MM. PRÉVOST et R. PAUL.

Le pli cacheté n° 906 a été déposé le 8 novembre par M. J. VENE.

Le problème des rapports constitution-activité vitaminique et les notions d'isomorphisme et d'isostérie, par P. MEUNIER.

Nous voulons montrer ici quel rôle peuvent jouer les notions d'*isomorphisme* et d'*isostérie* dans le problème des rapports activité vitaminique et constitution chimique. Elles s'y introduisent à la fois comme un principe de classification et une hypothèse de travail.

On insiste sur le fait que parmi les modifications qui respectent l'isomorphisme de la molécule, certaines peuvent aboutir à un véritable renversement de l'action vitaminique; il s'agit de ce que l'on a pu appeler les « anti-vitamines ». Grâce à l'isomorphisme et à l'isostérie se trouvent ainsi concrétisés les liens qui unissent la chimiothérapie anti-bactérienne à la chimie des vitamines.

SÉANCE DU VENDREDI 8 DÉCEMBRE 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. BASILIOS, PERCEAU, VALETTE et l'abbé RIOBÉ.

Est présenté pour être nommé Membre de la Société.

M. Jean ROY, ingénieur, ancien élève de l'École Polytechnique, licencié ès sciences, 17, pavillon Galliéni, avenue de Bayonne, Toulouse (Haute-Garonne), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

Le Président fait part à la Société du décès de Édouard RENCKER, mort au Champ d'honneur et donne la parole à M. JACQUE qui lit la notice suivante :

La Société Chimique vient d'être frappée par la perte de notre jeune collègue Édouard RENCKER, Maître de conférences de chimie à l'École Polytechnique, mort glorieusement pour la France, le 2 novembre 1944.

Reçu en 1928 à Polytechnique, sous-lieutenant du génie en 1930, Édouard RENCKER entreprenait dès la fin de son service militaire, en 1931, des recherches sur les verres, au laboratoire de chimie minérale de la Sorbonne, sous la direction de M. Marcel Guichard. Ses travaux concernant plus spécialement le ramollissement des corps vitreux et la mise au point de méthodes physico-chimiques d'étude de ce phénomène furent faits en liaison avec l'Institut d'Optique. M. Charles Fabry en présenta à plusieurs reprises les résultats à l'Académie des Sciences. Ils devaient conduire Édouard RENCKER à soutenir brillamment sa thèse de doctorat en 1935. Il se consacrait dès lors à l'enseignement de la chimie à l'École Polytechnique, où il fut nommé Répétiteur en 1937, ainsi qu'à l'École des Hautes Études Commerciales où il devait succéder plus tard à M. Carré comme professeur de technologie. Il ne négligeait pas pour cela les recherches de laboratoire, comme en témoignent plusieurs communications à l'Académie des Sciences et à la Société Chimique ; elles concernent notamment les applications des méthodes dilatométriques en Chimie, la trempe et le recuit de divers corps vitreux et aussi l'étude de certains composés du cuivre et du manganèse.

Mobilisé en 1939, Édouard RENCKER remplissait pleinement son devoir. Rendu par l'armistice aux tâches de la vie civile, ses connaissances le conduisaient bientôt à s'occuper d'un domaine qui n'est pas sans connexions avec l'état vitreux, celui des matières plastiques. Il était bientôt appelé à mettre sur pied le Centre d'Études des Matières Plastiques, dont il était nommé directeur.

Il brûlait cependant du désir de venger notre pays des humiliations qui lui avaient été imposées pendant quatre sombres années. Animé d'un patriotisme doublement ardent de Français et d'Alsacien — sa famille est de Colmar — RENCKER s'engageait dans la division Leclerc dès la libération de Paris. Il devait tomber le 2 novembre en procédant, avec un courage maintes fois confirmé et qui lui valut une magnifique citation, à de dangereuses opérations de déminage sur le front de Baccarat.

Il n'aura pas eu, avant de mourir, la joie qu'il présentait certes déjà, de rentrer avec ses camarades d'armes dans Strasbourg délivrée. Il attend aujourd'hui dans un petit cimetière lorrain d'aller un jour prochain reposer près de ses ancêtres dans son cher Colmar.

En déplorant ici sa mort prématurée et en rendant hommage au sacrifice d'Édouard RENCKER, nous voulons demander à son épouse et à ses deux enfants, à ses parents, à son beau-père notre collègue M. Nicolardat, d'agréer les sentiments de profonde et de douloureuse sympathie de la Société Chimique tout entière.

Sur les halohydrines des α -glycols ;

par M. Marc TIFFENEAU.

Depuis l'article « Glycols, halohydrines et époxydes » qui a été publié en 1939 dans le tome VI du *Traité de Chimie organique*, de GRIGNARD et dont la bibliographie a été arrêtée à 1936, aucune étude d'ensemble des halohydrines des α -glycols n'a été jusqu'ici entreprise aussi bien pour la description de leurs modes d'obtention que pour l'étude de leurs propriétés chimiques. Or cette question a fait l'objet

dans ces dernières années, de travaux importants concernant surtout les isoméries planes et spatiales que présentent un grand nombre de ces halohydrines et qui rendent nécessaire un nouvel exposé des faits à la fois pour les procédés d'obtention et pour certaines réactions telles que celles qui concernent la déshalogénéation argentique et magnésienne des halohydrines. Celles-ci comme ceux-là sont en effet accompagnés de modifications de la structure plane (transpositions moléculaires) ou de la structure spatiale (inversion de Walden) qui ne sont pas sans en compliquer l'étude mais dont on peut, dès à présent, codifier les diverses modalités et interpréter logiquement le mécanisme.

I. Modes d'obtention. — On s'est efforcé de préciser la nature des isoméries planes ou spatiales qui sont créées dans chacun des principaux modes d'obtention : action des organo-magnésiens (comme réducteurs ou comme fixateurs de radicaux) sur les cétones halogénées; estérification partielle des glycols par les hydracides, fixation des hydracides sur les époxydes et addition des acides hypohalogénés sur les composés éthyléniques. Pour ce qui concerne ce dernier mode, qui est le plus important, on sait maintenant que la nature de l'isométrie plane engendrée dépend non seulement de la nature des radicaux substituants et de leurs capacités affinitaires (Tiffeneau), mais aussi des conditions réactionnelles, notamment de l'absence ou de la présence d'agents oxydants (effet peroxyde de Kharasch).

II. Réactions de déshalogénéation argentique ou magnésienne. — Ces réactions présentent de curieuses particularités aussi bien pour l'isométrie spatiale que pour les isomères de position. En ce qui concerne la première de ces isométries on constate, notamment en série cyclanique, que la déshalogénéation est accompagnée d'inversion de Walden et de transposition moléculaire; cette dernière peut résulter de la migration de l'un des deux substituants du carbone porteur de l'hydroxyle soit CH_3 , ce qui comporte le raccourcissement du cycle, soit H ou R et par conséquent sans modification du cycle; celui de ces deux substituants qui émigre est celui qui, après l'inversion de Walden, se trouve le plus rapproché de la place libérée par le départ de l'halogène.

En ce qui concerne les isomères de position, les particularités de leur déshalogénéation dépendent soit de la place respective qu'occupent l'halogène et l'hydroxyle dans les halohydrines dissymétriquement substituées, soit surtout de la présence de radicaux aromatiques tantôt au voisinage de l'halogène (pas de transposition), tantôt près de l'hydroxyle ce qui donne lieu à une migration de l'aryle avec formation d'aldéhyde si la fonction alcool est secondaire (transposition hydrobenzofinique) ou de cétone si cette fonction est tertiaire (transposition pinacolique).

SÉANCE DU VENDREDI 22 DÉCEMBRE 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Est nommé membre de la Société :

M. ROY.

Est présenté pour être nommé membre de la Société :

M. Gaston DUCET, chef de Travaux aux Recherches agronomiques, École d'Agriculture de Grignon (S.-et-O.), présenté par M^{lle} Jeanne LÉVY et M. KAHANE.

Dosages microchimiques par électrotitrages différentiels;
par M^{lle} Raymonde DUVAL et M. Clément DUVAL.

Les auteurs donnent le principe et la description d'une nouvelle méthode d'électrotitrage applicable à des dosages par neutralisation, par précipitation et par oxydo-réduction.

À côté des exemples classiques de volumétrie, il est possible d'adapter par la nouvelle méthode, des réactions qui, jusqu'ici, étaient réservées à la gravimétrie faute d'indicateur de fin de réaction.

Les auteurs décrivent en détail douze exemples de microvolumétries, en particulier, le dosage du zinc, du calcium et du magnésium.

Utilisation du titrage électrométrique pour la détermination de l'indice de non saturation,
par P. LAURENT.

La rareté de l'iode conséquence de la guerre a redonné une certaine faveur aux méthodes utilisant le brome pour la détermination des indices de non saturation. Parmi les plus utilisables il faut citer celle de KAUFMANN (*Fette u. Seifen*, 1940, 47, 4).

Un poids déterminé de corps gras dissous dans du chloroforme est mis en présence d'un excès connu d'une solution de brome dans l'alcool méthylique saturé de bromure de sodium. Après réaction, on titre l'excès d'halogène au moyen d'une solution aqueuse d'anhydride arsénieux. Comme indicateur, on utilise le rouge de méthyle qui est instable en présence de brome. La fin du titrage est indiquée par une coloration rose persistante.

Cette fin de réaction est difficile à apprécier d'une part parce que l'on opère en solution hétérogène, d'autre part, parce que la phase chloroformique garde une coloration rouge même après la disparition du brome. De plus, la coloration du corps gras peut encore rendre plus difficile l'appréciation du virage. Par suite, il faut beaucoup d'habitude pour arriver d'abord à des résultats constants, puis à des résultats exacts.

On peut remédier à cet inconvénient en substituant au dosage colorimétrique le dosage électrométrique. Une lame d'argent plonge dans la solution à titrer qui est agitée mécaniquement. Un siphon électrolytique relie la demie pile ainsi formée à un élément au calomel. On détermine la force électromotrice de la chaîne ainsi constituée en fonction de la quantité d'anhydride arsénieux ajouté. Si l'on porte en ordonnée les différences de potentiels et en abscisse les cm³ de solution arsénieuse le diagramme obtenu se compose de deux courbes : une première courbe d'allure exponentielle qui correspond à une augmentation de la f. e. m. avec la disparition du brome, une seconde à peu près rectiligne et légèrement décroissante qui correspond à l'excès d'acide arsénieux. Les deux lignes se coupent à peu près à angle droit ce qui permet une détermination précise de la fin du titrage.

Détermination du point de fusion du bore;
par M. Jean CUEILLERON.

Opérant sur du bore cristallisé chimiquement pur préparé par réduction du chlorure de bore par l'hydrogène, nous obtenons 2075° C pour point de fusion. Les déterminations sont faites à l'aide d'un pyromètre optique à filament disparaissant, le bore étant fondu sur un bloc Maquenne de tungstène chauffé à l'hydrogène atomique.

Société Chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 3 JUIN 1944

Présidence de M. J. ROCHE, Vice-Président.

Microdosage volumétrique du soufre dans les corps organiques,
par C. DUMAZERT et M. ROGER.

Les auteurs montrent que l'ion sulfurique peut être dosé volumétriquement à l'échelle microanalytique par précipitation au moyen d'une solution titrée de Cl₂Ba suivie du dosage de l'excès de Ba. Ce dernier est précipité par une solution titrée de chromate de potassium à pH = 5, en milieu acéto-acétique, puis on détermine l'excès de chromate par iodométrie. Cette technique a été appliquée au microdosage du soufre dans les corps organiques. Dans ce but, divers procédés de minéralisation ont été étudiés, à l'exclusion de celui de Carius en raison de ses inconvénients pratiques. La combustion dans un courant d'oxygène en présence de platine dans le tube de perles imprégnées de perhydrol selon Pregl, ou par fusion de la substance mélangée à du peroxyde de sodium dans un microautoclave (A. ELEK et W. HILL, *J. Am. Chem. Soc.* 1925, 55, 2550 et 2470) sont les procédés les plus simples.

mettent la transformation intégrale du soufre organique en ion sulfurique avec les corps les plus divers (sulfonal, cystine, *p*-aminobenzènesulfamide, méthionine). La minéralisation par voie humide (acide nitrique-perhydrol) selon FERRAND et REVOL (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1935, **17**, 1451) s'est montrée en défaut dans le cas du sulfonal et de la méthionine. Le seul point délicat de la technique que nous avons adoptée réside dans la destruction complète des peroxydes (H_2O_2 ou Na_2O_2) afin d'assurer un dosage correct par iodométrie.

Mode opératoire. — On minéralise 5 mg environ de substance par l'un des procédés préconisés ci-dessus. On recueille les eaux de lavages de tubes de perles ou du microautoclave dans une fiole de 60 cm³; on porte 5 minutes à l'ébullition, on ajoute 3 cm³ d'acide chlorhydrique conc. et pur, puis 2 cm³ exactement mesurés d'une solution M/20 de Cl_2Ba . On abandonne à l'étuve à 110° C jusqu'à siccité. Reprendre par 2 cm³ d'une solution de 40 g d'acétate de sodium dans 100 cm³ d'acide acétique N et ajouter 2 cm³ exactement mesurés d'une solution de chromate de potassium à 8 g 0/0. Laisser reposer au moins 15 minutes. Filtrer sur un petit entonnoir muni d'un papier à filtration lente et laver trois fois en recueillant les eaux de lavage dans une fiole bouchant à l'émeri. Ajouter 0,50 g d'iodure de potassium, puis 20 cm³ d'acide sulfurique N. Attendre 3 minutes avant de titrer l'iode libéré par l'hyposulfite 0,01 N (V cm³). Faire un essai témoin (V cm³). La quantité de soufre dans la prise d'essai est donnée par le calcul ($V-v \times 0,106$ mg si la solution d'hyposulfite est exacte).

Cette technique permet de doser de 0,3 à 1,5 mg de soufre avec une erreur maxima de 1 0/0 dans les substances organiques même si elles contiennent de l'azote, des halogènes et du phosphore.

Microdosages volumétriques des halogènes dans les corps organiques.

par C. DUMAZERT.

L'auteur montre que les microdosages du chlore et du brome peuvent être réalisés par la méthode de CHARPENTIER et VOLHARD sur les produits de destruction de la matière organique obtenue soit, selon PREGL par combustion dans un courant d'oxygène en présence de platine dans un tube de perles imprégnées de carbonate de sodium et de bisulfite de sodium, soit par fusion avec du bioxyde de sodium dans un microautoclave.

Le mode opératoire est le suivant : on minéralise 5 mg environ de substance par l'une des méthodes indiquées ci-dessus (voir note précédente). On recueille les eaux de lavages du tube de perles ou du microautoclave dans une fiole *en verre blanc*. Porter à l'ébullition pendant 5 minutes. Refroidir, puis ajouter 3 gouttes de solution de bisulfite de sodium pur à 30 0/0; agiter, ajouter 5 gouttes de perhydrol concentré et pur, puis 4 cm³ d'acide nitrique pur et enfin 2 cm³ exactement mesurés d'une solution N/20 de nitrate d'argent. Abandonner à l'obscurité pendant 5 minutes. Titrer l'excès de nitrate d'argent avec une solution de sulfocyanure d'ammonium 0,01 N en présence de 5 gouttes d'alun de fer en solution saturée. Le virage au rose très pâle se saisit, sur fond blanc, à 0,02 cm³ près. Faire un essai témoin dont on tiendra compte dans les calculs.

Cette méthode n'est pas applicable au dosage de l'iode qui demeure à l'état d'acide iodique à la suite des manipulations décrites ci-dessus. Pour cet halogène, on aura recours à la méthode de LEIPERT (*Mikrochem.*, 1929, vol. jubilaire de PREGL, p. 266) qui consiste en une oxydation intégrale en acide iodique par le brome. Une difficulté se présente dans le cas où l'on opère sur les produits de minéralisation par Na_2O_2 dans le microautoclave : il faut alors assurer la destruction complète du grand excès de peroxyde mis en œuvre. On y parvient de la façon suivante : les eaux de lavages du microautoclave sont recueillies dans une fiole de 200 cm³ et neutralisées exactement par de l'acide sulfurique 2 N en présence de méthylorange. Ajouter 3 gouttes d'acide sulfurique 2 N, puis 20 cm³ d'eau de brome et porter à l'ébullition jusqu'à disparition de coloration brune. Ajouter 20 cm³ d'eau de brome et faire passer un courant de vapeur d'eau jusqu'à décoloration presque complète. Ajouter encore 20 cm³ d'eau de brome et continuer à faire passer la vapeur pendant 7 minutes. Refroidir, ajouter 1 g. d'iodure de potassium et titrer l'iode libéré par l'hyposulfite 0,01 N. Faire un essai témoin dont on tiendra compte dans les calculs. Le sixième de la quantité d'iode titrée correspond à celle présente dans la prise d'essai de substance organique.

Ces techniques volumétriques permettent le dosage des halogènes sur 3 à 10 mg de substance avec une erreur maxima de 1 0/0. En ce qui concerne les dosages du chlore et du brome on remarquera qu'il n'y a pas lieu d'exiger du carbonate de sodium et du bisulfite de sodium un aussi grand degré de pureté que celui indiqué par PREGL pour les méthodes pondérales, l'essai témoin apportant les corrections dues à l'impureté des réactifs.

Dosage de la leucine et de la valine dans les protéines,
par Marcel MOURGUE.

La diversité des résultats relatifs aux teneurs en leucine et en valine des protéines témoigne de l'imprécision des méthodes de dosage utilisées. Ayant mis au point, en collaboration avec C. FROMAGEOT (1), un procédé de dosage de ces acides aminés basé sur la transformation de leur groupement isopropylique en acétone, nous l'avons appliqué à diverses protéines. Dans le cas de celles (kératine, thyroglobuline, zéine) dont la teneur en leucine est au moins dix fois supérieure à celle en valine, l'expérience nous a montré qu'il était nécessaire de procéder à un appauvrissement préalable en leucine de l'hydrolysât protéique. On y parvient en mettant à profit la technique de BRAZIER (2), laquelle utilise l'insolubilité du sel de cuivre de la leucine. Les résultats obtenus sur diverses protéines par cette méthode de dosage, exacts à ± 5 0/0, sont les suivants :

Protéine	Leucine	Valine
Caséine	16,2	4,5
Crystalline du sérum (Cheval).....	14,4	—
Edestine	6,5	6,4
Elastine	17,2	12,5
Fibrine.....	11,3	2,6
Fibroïne (soie de Provence).....	1,2	4,3
Gélatine	6,7	1,3
Gliadine	6,9	3,7
Hémoglobine (Cheval).....	19,1	9,7
Kératine (cheveux humains).....	18,0	1,8
Myoglobine (Cheval)	17,4	4,8
Ovalbumine	13,5	3,7
Pseudoglobuline du sérum (Cheval)	28,0	18,1
Thyroglobuline (Bœuf).....	11,4	1,4
Zéine	27,2	2,2

L'examen d'ensemble de ces données montre, d'une part, que les protéines analysées contiennent toutes de la leucine et de la valine et, d'autre part, que la leucine est l'acide aminé dominant, exception faite pour la fibroïne. Ces recherches apportent des données sur les teneurs en leucine et en valine de divers types de protéine (albumines, globulines, prolamines, scléroprotéines, phosphoprotéine). Il n'est pas possible de considérer le taux de ces acides aminés dans les protéines comme un élément de classification de celles-ci, en raison de sa diversité dans des protéines voisines.

Action des acides aminés sur la phosphatase alcaline,
par Jean ROCHE, Nguyen van THOI et Madeleine ROGER.

Divers acides aminés (alanine, acide aspartique, cystéine, lysine), des polypeptides et des cyclopeptides (alanylglycine, leucylglycine, glycylglycine, cycloglycylglycine) réactivent très fortement la phosphomonoestérase alcaline de l'intestin (Chien) purifiée après inhibition de cet enzyme par dialyse prolongée (15 à 30 jours à 37°) contre de l'eau bidistillée ou contre des solutions de formateurs de complexe (solution renfermant CNK M/500 et du diéthylthiocarbamate de sodium M/1000). Lorsque la prolongation de la dialyse a permis de réaliser une inhibition totale de la phosphatase, celle-ci ne peut être réactivée par des acides aminés qu'après une incubation préalable des préparations additionnées de ces corps à pH = 9,0 pendant deux heures à 37° avant l'addition du substrat (β -glycérophosphate de sodium) (1).

Il existe pour chaque acide aminé une concentration optima (M/100-M/10.000) à laquelle il exerce l'activation la plus forte possible, mais l'action des divers corps étudiés ne présente aucune spécificité pouvant être reliée à leurs structure, en dehors des groupements $-NH_2$ et $-CONH_2$.

En l'absence d'acides aminés, la phosphatase inactivée par dialyse dans les

(1) C. FROMAGEOT et M. MOURGUE, Dosage de la valine et de la leucine dans les matières protéiques. *Enzymologia*, 1941, 9, 329-336. — (2) M. A. B. BRAZIER, A new method for the separation of the products of protein hydrolysis. *Biochem. J.*, 1930, 24, (2), 1188-1198.

(*) L'activation de la phosphatase alcaline par les acides aminés observée au cours de ces expériences est considérable (jusqu'à 1300 0/0 avec des enzymes ayant perdu 90-95 0/0 de leur pouvoir phosphatase initial). Elle ne saurait donc être comparée à celle, très faible (30 à 50 0/0), obtenue par BODANSKY (*Journal. of biol. chem.*, 1936, 114, 273) sur des extraits de muqueuse intestinale, dans des conditions où les effets de ces corps peuvent être dus à une action indirecte sur l'enzyme.

conditions indiquées ci-dessus n'est que très faiblement activée par les ions Mg^{++} , moins encore par Mn^{++} et par Ca^{++} et seul parmi ces ions Mg^{++} renforce notablement l'activation par les acides amidés. Il existe donc un *couplage spécifique* des effets de ceux-ci et du magnésium, ce qui permet de penser que le magnésium est le constituant naturel de la phosphatase alcaline de l'intestin.

Les résultats de HOVE, ELVENJEM et HART (**) montrant que l'ion Zn^{++} active la phosphatase intestinale en la présence d'acides aminés et l'inhibe en l'absence de ceux-ci ont été confirmés sur des extraits de muqueuse intestinale, dans les conditions décrites par ces auteurs. Ils ne peuvent, par contre, pas être obtenus sur des préparations de phosphatase purifiées et débarrassées de métaux par dialyse prolongée contre des formateurs de complexe. De ce fait, il n'y a pas lieu d'adopter les conclusions des auteurs américains, selon lesquels le zinc serait le constituant métallique de la phosphatase intestinale.

Dosage de la diiodotyrosine. Application aux protéines,
par Jean ROCHE, Raymond MICHEL et Marthe MOUTTE.

Les solutions de diiodotyrosine ne présentent pas la réaction colorée dite de Millon (coloration rouge en présence de sulfate mercurique et d'acide nitreux), réaction commune à de très nombreux dérivés phénoliques non substitués en ortho et sur laquelle est basé le dosage de la tyrosine par la méthode de FOLIN et MARENZI (1). Le chauffage en milieu fortement acide de la diiodotyrosine régénérant la tyrosine, nous avons cherché à mettre au point une méthode de dosage de la première basée sur sa transformation quantitative en la seconde et de l'appliquer aux protéines iodées, naturelles (thyroglobuline) ou obtenues expérimentalement (iodocaséine).

L'étude de l'influence de la concentration en SO_3H_2 et du temps de chauffage à 140° (bain de paraffine) sur la transformation de la diiodotyrosine en tyrosine nous a montré que cette réaction est complète en 20 heures dans SO_3H_2 8 N à 140° . Un chauffage plus long (50 heures) n'altère pas la tyrosine libérée, mais est en pratique inutile. Comme par ailleurs le dosage de la tyrosine par la méthode de FOLIN et MARENZI donne toute satisfaction, il est possible de doser la diiodotyrosine en solution pure après l'avoir transformée en tyrosine, en appliquant aux produits de la réaction la méthode de FOLIN et MARENZI (1 mg de tyrosine correspondant à 2,46 mg de dérivé diodé). Les mesures colorimétriques faites au photomètre de PULFRICH (filtre S_{11}) et en se référant à une courbe d'étalonnage préalablement déterminée sur de la diiodotyrosine pure, ou, ce qui revient au même, en tenant compte du coefficient de transformation indiqué plus haut sur de la tyrosine pure, sont exacts à ± 2 pour 100 près sur des quantités de dérivé iodé comprises entre 1 et 5 mg.

L'application de cette méthode aux protéines comporte une difficulté particulière. Dans le cas de la thyroglobuline, la protéine renferme de la tyrosine, de la diiodotyrosine et de la thyroxine. Le dosage de la diiodotyrosine doit alors être opéré par différence avec celui de la tyrosine et élimination de la thyroxine. Pour cela, la teneur en tyrosine est déterminée sur un échantillon et la somme tyrosine + diiodotyrosine sur un autre, dans le produit de l'hydrolyse barytique de la protéine (500 mg de thyroglobuline hydrolysés par une solution de 4 g. $(HO)_2Ba \cdot 8 H_2O$ dans 50 cm. H_2O pendant 6 heures au bain-marie bouillant). Pour opérer ce dernier dosage, on élimine d'abord la thyroxine par extraction à l'alcool butylique, puis les ions Ba^{++} par un excès de SO_3H_2 ; on applique ensuite la méthode proposée plus haut, en portant à 48 heures le temps de chauffage à 140° en présence de SO_3H_2 8 N, afin d'hydrolyser complètement la protéine.

Dans le cas des produits iodés artificiellement au maximum (iodocaséine), il n'existe pas de tyrosine; la diiodotyrosine peut alors être dosée directement en suivant le mode opératoire indiqué ci-dessus. Les résultats obtenus, exprimés en 0,10 de la protéine étudiée, sont les suivants :

Thyroglobuline : 0,62.

Iodocaséine : 12,70 (préparation I); 12,50 (préparation II).

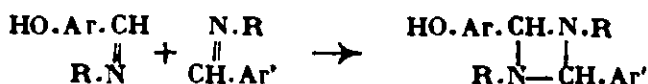
La méthode proposée est d'exécution beaucoup plus simple que celle décrite par BLOCK (2) et basée sur la transformation en tyrosine du dérivé diodé par chauffage de celui-ci en milieu alcalin, en présence de stannite de sodium et sous azote. Elle nous paraît, en outre, plus précise, tant sur des solutions de l'acide aminé pur que sur des hydrolysats protéiques.

(**) E. HOVE, C. A. ELVENJEM et E. B. HART, *Journ. of biol. Chem.*, 1940, **134**, 425.

(1) O. FOLIN et A. D. MARENZI, *Journ. of biol. Chem.*, 1929, **83**, 89. — (2) R. J. BLOCK, *The determination of the aminoacids*, 1 vol., Burges, publish. Co., éd., Minneapolis, 1939.

Sur la cyclisation des arylalldimines,
par Jean SICK.

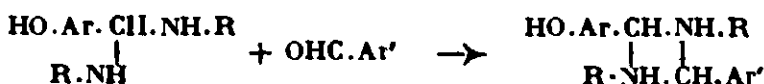
C. K. INGOLD et H. A. PIGGOTT (*J. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 2793) ont préparé des dérivés de condensation d'imines phénols N-arylés — par évaporation à sec d'une solution alcoolique équimoléculaire de deux imines — les doubles liaisons azométhine s'ouvrant pour former un hétéro-cycle tétragonal diazinique :



Ces auteurs n'ayant pas repris cette étude, nous avons essayé de la compléter (Thèse pharm. État, Marseille, 1943) en une revue de ces différents corps.

Leur préparation a été effectuée par deux voies différentes, soit par combinaison des imines, en faisant bouillir à reflux leur solution, en proportions équimoléculaires, dans l'alcool absolu, soit par condensation d'une diimine avec un aldéhyde, molécule à molécule, la réaction s'opérant dans l'alcool fort bouillant, à reflux, en 4 à 8 heures.

Cette opération a été faite avec des imines phénols et des imines aromatiques N-arylés; alors que INGOLD et PIGGOTT ont spécifié que cette réaction ne peut s'effectuer qu'entre imines phénols.



Ces dérivés sont cristallisés et monomoléculaires; leur point de fusion est constant et net. Ce dernier est compris entre le point de fusion le plus bas de l'imine qui entre dans leur composition et le point de fusion le plus élevé des diimines qui peuvent les constituer (les diimines ont un point de fusion toujours plus bas que l'imine correspondante). Ils sont solubles dans les solvants usuels.

Ces corps ne renferment plus de double liaison fonctionnelle, ne donnent pas de picrates, et ne sont plus susceptibles de fixer d'hydrogène, ni d'halogènes. Ils sont stables dans l'eau, mais s'hydrolysent par chauffage prolongé à l'ébullition. Ils résistent aux bases minérales concentrées à froid et à chaud mais s'ils comprennent deux aldéhydes phénols ou un aldéhyde phénol et un aldéhyde substitué (NO_2 , NH_2); les acides minéraux concentrés froids ne les attaquent pas.

Les acides organiques, même concentrés chauds, de même que les oxydants (Br , H_2O_2) à froid, ne les scindent que si les noyaux aldéhydiques ne comprennent pas d'hydroxyle phénolique. L'anhydride sulfureux régénère les imines originales sulfonées.

Nous avons également préparé des imines symétriques ($\text{Ar} = \text{Ar'}$), qui présentent les mêmes caractères physiques que les corps précédemment étudiés, soit par chauffage prolongé (12 à 16 heures) du mélange équimoléculaire d'aldéhyde phénol et d'amine dans l'alcool absolu bouillant, soit par les mêmes procédés que les dérivés précédents.

Il est donc remarquable que l'addition à une diimine d'une quantité équimoléculaire d'aldéhyde phénol ne régénère pas la double liaison azométhine, mais contribue à la cyclisation qui donne en définitive un dimère, alors que les imines aromatiques N-arylés étaient jusqu'à maintenant réputées comme non polymérisables. Quant à ce qui concerne la présence d'un aldéhyde phénol demandé par INGOLD et PIGGOTT, nous ne croyons pas qu'elle soit nécessaire à la formation de ces corps, mais elle concourt, autant que toute autre substitution nucléaire, à augmenter leur stabilité.

Nouvelle méthode de dosage colorimétrique de l'adrénaline,
par Jacques MERCIER.

VULPIAN le premier montra que les extraits surrénaux possèdent la propriété de donner en milieu acide une coloration verte par l'action du chlorure ferrique (1). C'est l'adrénaline contenue dans ces extraits qui est responsable de cette réaction. La seule méthode de dosage colorimétrique de l'hormone surrénale basée sur cette réaction est celle de BATELLI (2). Elle est à l'heure actuelle abandonnée (3).

Nous avons pu constater que le perchlorure de fer en solution très diluée agissant sur des solutions au 1/1000^e, au 1/10.000^e, au 1/100.000^e d'adrénaline en milieu moyennement acide provoquait d'abord la coloration verte de VULPIAN, puis une coloration rose s'établissant 10 minutes environ après la disparition de la teinte

(1) VULPIAN, *C. R. Acad. Sc.*, 1856, **43**, 663. — (2) BATELLI, *C. R. Soc. Biol.*, 1902, **54**, 871. — (3) PAGET, Thèse, Fac. Pharm., Lille 1931.

verte, et croissant jusqu'à un maximum atteint 1 h 1/2 après l'addition de chlorure ferrique. Cette coloration rose reste alors stable plusieurs heures, et permet de déceler jusqu'à 1/2.000 mg d'adrénaline. Elle est caractéristique de l'adrénaline elle-même et non uniquement du groupement diphénol, puisque la pyrocatechine dans les mêmes conditions de concentration et d'acidité donne par addition de chlorure ferrique une coloration verte plus durable qui décroît et disparaît progressivement. Elle n'a aucun rapport avec la coloration violette qui se produit par addition d'alcali concentré à une solution d'adrénaline colorée en vert par addition de chlorure ferrique.

Cette coloration se produit dans une marge de pH assez large : de $pH = 2$ à $pH = 8$, mais son optimum est au voisinage de $pH = 4$. Elle est rigoureusement proportionnelle à la concentration en adrénaline. Nous avons opéré nos mesures au photomètre de PULFRICH, mais on peut également effectuer le dosage à l'aide d'un colorimètre ordinaire (la précision est alors beaucoup moins grande).

Nous avons établi une courbe d'étalonnage pour des valeurs comprises entre 2/100^e mg et 16/100^e mg d'adrénaline. La solution mère est une solution au 1/1.000^e d'adrénaline naturelle cristallisée, faite conformément à la formule du soluté du Codex 1937, mais en opérant en volumes, et diluée au moment de l'emploi. Les différentes prises d'essai sont toutes complétées à 10 cm³ et additionnées de 1/2 cm³ d'une solution extemporanée de perchlorure de fer de formule :

Solution officinale de perchlorure de fer (26 0/0 Fellz). 1/10 cm³
Eau distillée Q. s. pour 50 cm³

On laisse les tubes à la lumière du jour et à la température du laboratoire et on mesure au Pulfrich 1 h 1/2 après l'addition du perchlorure de fer (nous avons utilisé le filtre S 500 (n° 7) et la cuve de 3 cm de l'appareil), par rapport à un témoin plein d'eau distillée.

Le résultat obtenu nous a montré que notre réaction suivait parfaitement la loi de Beer. Des mesures nous ont permis d'établir que cette nouvelle méthode permettait en se plaçant dans des conditions analogues aux nôtres de doser commodément, le maximum de la réaction étant très stable, l'adrénaline dans ses solutions aqueuses. La précision atteinte est de l'ordre de 1 à 2 0/0.

Sur la conductivité des solutions d'iodure d'éthyle, par E. GAND (14.5-42).

L'étude de la réaction entre C_2H_5I et NO, Ag en solution aqueuse a conduit l'auteur à admettre l'ionisation progressive de l'ester en ions $C_2H_5^+$ et I^- .

Pour vérifier directement l'existence de ces ions, il a effectué des mesures de conductivité sur des solutions aqueuses et organiques de cet ester par une méthode qui élimine l'effet de l'hydrolyse. Ces mesures ont mis en évidence une conductivité propre initiale, de l'ordre de $0,12 \times 10^{-6}$ en solution aqueuse non tamponnée. L'auteur a déjà décrit sa méthode de purification de l'ester et fourni plusieurs preuves de sa pureté.

1° La validité de la méthode de mesure a été contrôlée sur des solutions de benzoate et d'acétate d'éthyle dont les résultats sont conformes aux prévisions;

2° L'absence d'impuretés est prouvée par le fait que des lavages successifs d'une même portion d'ester ne diminuent pas γ de ses solutions; par le fait que γ est indépendante des quantités d'ester agitées avec une même quantité d'eau;

3° L'absence d'hydrolyse au sein de l'ester avant sa dissolution est prouvée par l'indépendance de γ et de l'âge de l'ester; par la comparaison entre la valeur de γ et la vitesse d'hydrolyse; par le fait que le chauffage préalable de l'ester en tube scellé ne modifie pas;

4° En solutions tamponnées (acéto-acétique, boratoborique et glycolle) γ persiste. Elle est constante avec le temps et plus grande qu'en solutions aqueuses. Ces faits confirment l'absence d'ions H^+ avant la dissolution, prouvent que γ n'est pas due à l'hydrolyse au cours de la mesure et tendent à prouver l'existence d'ions $C_2H_5^+$.

5° L'existence d'ions I^- ne provenant pas de HI est prouvée par des mesures en solution rétrogradée par une trace de IK ;

6° Dans l'état actuel des recherches, les conclusions concernant les mesures dans les solvants organiques restent indécises.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 76. — Sur la viscosité des solutions diluées (1); par M. Raymond LAUTIE (18.2.44).

Discussion des formules de viscosité des mélanges binaires. La fluidité des solutions diluées est fonction du second degré de la concentration. Application à l'eau glycinée et aux solutions d'électrolytes forts. Extension aux solutions diluées de la formule de Batschinski relative aux liquides purs normaux.

Généralités. — La viscosité absolue (η) ou son inverse, la fluidité ($\varphi = 1/\eta$) d'un mélange binaire quelconque, dépend de la concentration (x) et de la température. Ni avec (η), ni avec (φ), la courbe représentative en fonction du 0/0 en volume ou en poids des constituants ou du 0/0 moléculaire ou encore du poids d'un des corps dissous dans 1000 cm³ de solution, n'est une droite. Le plus souvent, je constate que :

$$[1] \quad y = y_1 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots + a_n x^n$$

le long d'une isotherme. La fonction (y) représente la viscosité absolue ou son inverse. La constante (y_1) est la viscosité ou la fluidité à l'origine ($x = 0$), c'est-à-dire celle d'un des constituants. L'écart plus ou moins grand, observé entre la droite d'additivité et la courbe vraie, définie par ce polynôme, ne traduit pas forcément la formation d'un nouveau composé. Des mélanges normaux peuvent donner des courbes à courbure accentuée. Toutefois, l'apparition de courbes complexes indique souvent des phénomènes secondaires physiques ou chimiques. Il faut être en général très prudent au sujet de la croyance classique d'une additivité pour les principales propriétés physiques des corps normaux. On ne doit pas accepter *a priori* de telles règles comme critérium de la normalité et regarder toutes les courbes comme une preuve de création de nouveaux composés même labiles.

En général, j'arrête le développement de [1] au troisième et souvent au second degré. La précision paraît suffisante dans la grande majorité des cas, même anormaux. Quand l'approximation est inacceptable, je constate que le mélange binaire donne lieu à des réactions chimiques d'équilibre. L'inverse n'est pas vrai : des mélanges binaires correspondant à la formation de corps plus ou moins stables, suivent, avec une grande exactitude, [1] simplifiée.

Mélange de deux liquides. — Dans le cas du mélange de deux liquides quelconques, la formule (1) peut s'écrire :

$$[2] \quad \begin{cases} y = y_1 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 \\ y_2 = y_1 + a_1 + a_2 + a_3 \end{cases}$$

en prenant pour variable la fraction volumétrique, pondérale ou moléculaire, de sorte que (x) croît de zéro à l'unité. Alors (y_1) représente la viscosité ou la fluidité du second liquide. Je préfère à [2], la relation plus symétrique qui en dérive mathématiquement :

$$[3] \quad \begin{cases} y = y_1(1-x)^2 + y_2 x^2 + A(1-x)x^2 + B(1-x)^2 x \\ B = a_1 + 3y_1 \\ A = 2a_1 + a_2 + 3y_1 \end{cases}$$

A la valeur des coefficients près, elle est analogue à :

$$[4] \quad \eta^{1/3} = \eta_1^{1/3}(1-x) + \eta_2^{1/3}x \quad x = \text{rapport moléculaire.}$$

que j'ai vérifiée *essentiellement* sur les mélanges binaires normaux de liquides normaux, assez proches. Ses coefficients ne dépendant que des viscosités initiales, sa généralité est moins grande que [3]. En effet, il est fort rare qu'on puisse calculer correctement toute la courbe des viscosités (ou des fluidités) à partir des seules viscosités des deux composants. Le plus souvent, la nécessité d'au moins une mesure viscosimétrique supplémentaire, s'impose. Cependant la règle [4], cas particulier restrictif de [3], s'applique bien aux constituants fluides des essences minérales et des pétroles.

On peut réduire [1] davantage encore, dans bien des mélanges pratiques, de préférence constitués par des corps voisins normaux ou presque.

J'arrive alors à :

$$[5] \quad \begin{cases} y = y_1 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 \\ y_2 = y_1 + a_1 + a_2 \end{cases}$$

dont dérive mathématiquement :

$$[6] \quad \begin{cases} y = y_1 \cdot (1-x)^2 + y_2 \cdot x^2 + A(1-x)x \\ A = y_1 + y_2 - a_2 \end{cases}$$

analogue, au point de vue formulaire, de la relation (7) que j'ai antérieurement indiquée (1) :

$$[7] \quad \sqrt{r} = (1-x) \cdot \sqrt{r_1} + x \cdot \sqrt{r_2} \quad x = \text{rapport moléculaire.}$$

* Par comparaison avec (A) de (6), je remarque que :

$$[8] \quad A = 2\sqrt{r_1 \cdot r_2}$$

Évidemment, (7) n'est valable que pour certains mélanges binaires normaux et de plus, peu visqueux. En réalité, la relation (8) n'est que rarement vérifiée avec exactitude. Il faudrait multiplier le second membre par un nombre voisin de l'unité. Ici encore et même plus qu'avec (4), une donnée viscosimétrique supplémentaire s'avère nécessaire pour le calcul complet et suffisamment précis de la courbe. Ceci apparaît d'autant plus impérieux que les deux liquides normaux diffèrent davantage chimiquement. Pour les carbures d'hydrogène des essences naturelles et même des pétroles — mais non des huiles — (7) suffit amplement. Elle est alors supérieure à la relation linéaire des fluidités que j'utilisais primitivement pour le dosage des essences d'aviation par des méthodes physiques (2). Contrairement à ce qu'on admet trop souvent, les fluidités ne sont pas vraiment additives, quelque soit le choix de la variable. *En résumé, pour des calculs précis, il convient de faire plutôt appel à une fonction du troisième degré, surtout si les constituants sont trop éloignés par leur nature chimique ou par leur poids moléculaire.*

Solutions diluées. — Dans la pratique et aussi en théorie, toute l'étendue de la courbe du mélange binaire n'est pas également intéressante. Souvent ses deux portions extrêmes, se rapportant aux deux solutions diluées, font seules l'objet des recherches. Dans ces deux cas plus simples, tant que la concentration n'est pas trop élevée, on a, avec exactitude et simultanément :

$$[9] \quad \begin{cases} y = y_1 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 \\ y = y_2 + b_1 \cdot z + b_2 \cdot z^2 \end{cases}$$

dans lesquelles (x) se rapporte au corps (2) dissous dans (1) et (z) au corps (1) dissous dans (2). Hors des deux domaines dilués, elles peuvent n'être qu'approchées et même fausses. En fait, elles n'ont avec (5) qu'une grande analogie formulaire. En particulier, la condition supplémentaire, reliant (y₂) à (y₁) et aux deux coefficients, peut n'avoir aucune exactitude ni même aucun sens. Quoi qu'il en soit elles atteignent un haut degré de précision aux grandes dilutions, souvent aux concentrations moyennes et s'appliquent au cas important où l'un des constituants est un gaz ou un solide. (A noter alors que la seconde fonction disparaît.) J'ai même pu m'en servir pour des mélanges binaires dilués franchement anormaux. *Il n'y a alors que la largeur de l'intervalle de validité qui varie. Un fait important ressort aussitôt de ces courbes : quelle que soit la solution considérée, la dérivée à l'origine (x = 0 et z = 0) a une valeur finie, rarement nulle.*

Au point de vue pratique, l'intervalle le plus étendu possible pour lequel les formules (9) sont correctes, dépend, pour un solvant et un solvé donnés, de ce que représentent les variables (x) et (z). Elles peuvent être par exemple, *a priori* :

Le rapport des poids entre solvé et solvant	(x ₁)
Le rapport des poids entre solvé et solution	(x ₂)
Le rapport des volumes entre solvé et solvant	(x ₃)
Le rapport des volumes entre solvé et solution	(x ₄)
Le rapport des molécules entre solvé et solvant	(x ₅)
Le rapport des molécules entre solvé et solution	(x ₆)
Le poids de solvé dissous dans 1.000 cm ³ de solution	(p)
Le nombre de molécules ou d'équivalents dissous dans 1.000 cm ³ de solution ..	(C)

Suivant ce choix, la courbe reste simple et précise dans un domaine plus ou moins grand. L'expérience m'a montré immédiatement qu'on devait se cantonner entre (x₃), (x₄) (p) et (C), suivant qu'on utilise la viscosité ou son inverse. La viscosité donne les meilleurs résultats avec (x₃). Mais on a plus rapidement des résultats suffisants avec la variable (p) ou avec son analogue (C). La fluidité est plutôt satisfaisante avec ces deux dernières variables. Si l'on songe que le rapport moléculaire (x₅) est assez compliqué à calculer et parfois difficile à fixer véritablement,

on lui préférera, malgré sa supériorité théorique, et sauf les calculs théoriques, les variables (p) ou (C) plus immédiates et presque aussi précises dans l'ensemble des cas.

Entre (η) et (φ) la probabilité la plus grande pour la meilleure précision se porte sur la fluidité. En effet, sur 27 mélanges organiques normaux que j'ai calculés, j'en trouve :

15 favorables à (φ)
4 favorables à (η)
8 indifférents

De tout cet ensemble de considérations, dérive immédiatement la règle empirique suivante :

$$[10] \quad \varphi = \varphi_0 + a.p + b.p^2$$

dans laquelle la fluidité du solvant pur (φ_0) et les deux coefficients (a) et (b) dépendent de la température. Le domaine de validité de (9) et de (10) est lié à la nature même du solvant et presque pas du solvé. Dans le cas général, je fixe la concentration maxima à environ 20 g au litre. Cependant avec l'eau, j'arrive sans difficulté à plus de 100 g au litre, c'est-à-dire que je peux dépasser l'intervalle classique des solutions aqueuses diluées. Cette coïncidence très favorable permet de bien étudier les solutions aqueuses les plus diverses.

Solutions aqueuses de non électrolytes. — La formule (10) établie primitivement sur des solvants normaux, se vérifie encore mieux avec l'eau, le solvé étant un corps quelconque gazeux, liquide ou solide non dissociable, non électrolysable.

Au cours de mes recherches sur les lubrifiants susceptibles de remplacer les huiles dans l'huilage des lils de laine pendant le tissage (en collaboration avec M. Gros), j'ai été amené à la mettre à l'épreuve pour l'eau glycinée.

J'opère à $20^\circ \pm 0,02$ avec un viscosimètre Oswald en pyrex, calibré pour l'eau pure de viscosité absolue $\eta = 0,01005 + 0,000005$ à 20° . J'utilise une glycérine purissime de densité absolue $d = 1,2610$ à 20° , celle de l'eau étant 0,9982. Sa viscosité CGS vaut 1,5001 à 20° et 0,9470 à 25° . Les solutions titrées sont préparées pondéralement à 20° et contrôlées par déterminations densimétriques, ce qui permet au total une précision dans le titre, supérieure au millième. Les valeurs viscosimétriques sont la moyenne de trois séries d'expériences. Les résultats me paraissent garantis à mieux que $1/500^\circ$.

L'ensemble de mes déterminations est bien représenté par ma relation de fluidité (10) et sensiblement aussi bien par ma relation de viscosité analogue :

$$[11] \quad \eta = 0,01005 + (0,000024753) p] + (0,00000005068) p^2$$

p , g	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
η 10 _s expé ...	1005	1007	1010	1012	1014	1017	1020	1022	1025	1028	1030
η 10 _s calc ...	base	1007	1009	1012	1015	1017	1020	1022	1025	1027	base
p , g	20	30	40	50	60	70	80	90	100	200	
η 10 _s expé ...	1057	1083	1112	1142	1173	1203	1234	1268	1303	1722	
η 10 _s calc ...	1056	1084	1112	1141	1172	1203	1235	1269	base	1702	

La formule (11) est correcte jusqu'à plus de 100 g de glycérine au litre. Même pour 200 g au litre, elle fournit un ordre de grandeur intéressant. Le domaine d'application est donc fort étendu. C'est ce qui arrive en général avec les solutions aqueuses. Il n'en est pas de même avec d'autres solvants. Pour la portion franchement diluée, $p < 10$ g, la représentation est sensiblement linéaire, avec le coefficient angulaire indiscutablement fini: 0,000024753. Même pour 100 g au litre, cette droite fournit encore une valeur de viscosité acceptable (0,01252 contre 0,01303 expérimental). Inversement, une seule mesure viscosimétrique à 20° , permet, grâce à (11) de calculer avec une approximation pratiquement suffisante, la concentration d'une solution glycinée.

Solutions aqueuses électrolytiques. — J'ai établi ci-dessus que la viscosité ou mieux la fluidité est une fonction du second degré de la variable « poids de solvé par litre de solution », quelle que soit la nature physique et chimique du corps dissous normal, dans un intervalle surtout important pour les solutions aqueuses, coïncidence heureuse pour leur étude précise. Un électrolyte fort dans l'eau est en première approximation totalement dissocié. Chaque espèce d'ions en solution étendue, se comporte comme si elle était seule. La solution revient à un mélange de composant normaux (les ions) dissous dans l'eau. Chaque espèce d'ions obéirait à la règle (10), si elle pouvait être seule dans la solution. Toutes ces espèces ensemble, additionnant leurs effets, doivent mener aussi à cette même formule. Pour des raisons pratiques liées surtout à la conductimétrie, il vaut mieux considérer la viscosité. Ceci ne change rien au raisonnement précédent, étant donné ce que j'ai spécifié plus haut et la dilution des solutions électrolytiques (inférieure à la normalité).

En résumé, l'expérience vérifie que la viscosité en général la viscosité

relative R , rapport entre la viscosité de la solution et celle du solvant) varie comme un trinôme du second degré de la concentration (c) en équivalents g par litre et même comme un binôme du premier degré. Le coefficient angulaire à l'origine est fini, négatif, nul ou positif; mais jamais infini. Pour un même électrolyte, il peut être négatif, puis nul, puis positif au fur et à mesure que la température croît. Par exemple, pour le chlorure de potassium, je trouve qu'au dessous de 27° environ, la dérivée initiale est négative et positive au-dessus. En résumé, un terme de la forme $a/\bar{c}$, dans le développement de la série, n'est pas justifié, contrairement à ce qu'admettent Jones, Dole et leurs élèves.

Voici quelques calculs à 18°, sur les viscosités relatives R , d'après les mesures citées par Lewis (3) et par Washburn (4). Ils confirment les raisonnements précédents, même pour des concentrations assez importantes.

$$\text{CLi} \quad R = 1 + 0,1621 C - 0,01111 C^2$$

$$\text{CNa} \quad R = 1 + 0,050 C$$

$$\text{CK} \quad R = 1 - 0,02367 C + 0,00567 C^2$$

$$\text{CCs} \quad R = 1 - 0,030 C$$

$$\text{SO}_4\text{Cu} \quad R = 1 + 0,3144 C + 0,0566 C^2$$

	C	0	0,001	0,010	0,100	1,000			
CLi	R calc	1	1,00016	1,0016	1,0161	1,151			
	R expé	1	1,0002	1,0016	1,0161	1,150			
	C	0	0,001	0,010	0,100	0,200	0,500	1,000	2,000
CK	R calc	1	0,99997	0,99976	0,99820	0,9956	0,9896	0,9820	0,9755
	R expé	1	1,0000	0,9998	0,9982	0,9959	0,9898	0,9820	0,9803
	C	0	0,001	0,010	0,100	0,200	1,000		
SO ₄ Cu	R calc	1	1,0003	1,003	1,032	1,065	1,371		
	R expé	1	1,000	1,004	1,032	1,064	1,371		

Les écarts qu'on constatera à des dilutions moins fortes s'expliqueront par l'influence négligée ici, des molécules neutres, puis plus loin par l'interdépendance des ions. A l'origine, la dérivée doit de plus jouir de propriétés additives parce que chaque espèce d'ions agit indépendamment dès que la solution est suffisamment diluée. Je ne dispose pas encore d'un assez grand matériel d'observations pour vérifier cette conséquence importante de la théorie. Cependant, on voit sur les exemples cités, la décroissance régulière du coefficient angulaire initial pour les chlorures quand on descend dans la colonne des alcalins.

Fluidité et volume spécifique. — Pour le liquide pur normal et peu visqueux. Batschinski (5) a montré que :

$$[12] \quad \varphi = a.(u - u_0)$$

où la constante (a) ne dépend pas de la température.

La variable (u), inverse de la densité absolue, admet la limite (u_0) aux basses températures ($\varphi = 0$). Le produit de la masse moléculaire par ce volume limite jouit de propriétés additives et permet par conséquent d'étudier la constitution de la molécule. J'ai montré que cette formule devient insuffisante au-dessous de 10°; que par contre, elle se vérifie avec les sels fondus et surtout avec les mélanges quelconques même très visqueux le long d'une courbe d'isocomposition. Malheureusement, elle ne s'applique pas à toute l'étendue de la courbe isotherme d'un mélange binaire. Cependant, dans les deux zones où l'on a les solutions diluées, je constate qu'elle se trouve satisfaite avec une précision surprenante et inattendue. Autrement dit, pour les solutions normales diluées, la fluidité varie linéairement avec le volume spécifique de la solution. Ce résultat se retrouve entièrement avec les solutions aqueuses. Il étend un peu plus le domaine d'application de la formule de Batschinski. Comme celle-ci a l'appui de la théorie, on peut espérer fournir aussi une explication théorique pour les solutions diluées.

Avec l'eau glycinée, je trouve à 20° :

$$\varphi = 1010.u - 912,316$$

p. g.	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
φ expé	99,502	97,11	94,61	92,34	89,93	87,56	85,25	83,12	81,04	78,86	76,75
φ calc.	base	97,18	94,70	92,35	89,97	87,67	85,36	base	80,85	78,49	76,21

Bien que la différence des volumes soit minime et que par conséquent la plus faible erreur entraîne des variations importantes sur la fluidité, la relation (12) est satisfaite jusque vers 100 g au litre. En général, sa validité est beaucoup plus grande en solution aqueuse que pour toute autre solution. Naturellement, elle s'applique aux électrolytes forts en solution. Les résultats sur ce sujet paraîtront ultérieurement.

Il faut remarquer qu'aux faibles concentrations, (ϕ) et (μ) sont simultanément fonction linéaire du rapport moléculaire solvé-solution, ce qui par élimination de cette variable redonne bien (12). Cette formule est donc indépendante de l'hypothèse faite sur les états moléculaires pour le calcul du rapport moléculaire, ce qui peut être un précieux avantage.

Remarque I. — Le présent travail n'est pas en contradiction avec mon mémoire antérieur (6) sur la viscosité des électrolytes forts. J'étais arrivé à une règle de comparaison à température constante :

$$[13] \quad \Delta \eta_2 = \frac{a \cdot \eta_1}{1 + b \cdot \eta_1}$$

entre les variations $\Delta \eta_1$ et $\Delta \eta_2$ des viscosités de deux électrolytes forts, observé à la même concentration. Aux très faibles concentrations, la règle (9) se réduit au terme du premier degré. J'ai alors :

$$[14] \quad \Delta \eta_2 = a \cdot \eta_1$$

redonnée par (13), puisque (b) est petit et par conséquent, le produit ($b \Delta \eta_1$) négligeable devant l'unité. De (13) résulte encore qu'il doit exister une fonction universelle Φ de la concentration, de sorte que :

$$[15] \quad \Delta \eta = \frac{a \cdot \Phi}{1 + b \cdot \Phi}$$

En posant $\Phi = c$, je retombe sur l'analogie de (10), aux grandes dilutions. Par exemple, pour le sulfate cuivrique, j'ai :

$$[16] \quad \Delta R = \frac{0,3144 \cdot C}{1 - (0,1525) \cdot C}$$

aussi satisfaisante que la fonction du second degré déjà donnée et admettant la même dérivée limite (0,3144). Il suffit de ne pas trop dépasser la normalité. D'autre part, aux faibles concentrations :

$$\frac{1}{1 - (0,1525)C} \approx 1 + (0,1525)C$$

Je retombe bien pour ΔR , sur une fonction du second degré.

Si au contraire, je pose : $\Phi = \sqrt{c}$.

$$[17] \quad \Delta R = \frac{a\sqrt{c}}{1 + b\sqrt{c}}$$

qui (le domaine des grandes dilutions mis à part) est aussi précise que (16). Donnant les mêmes résultats numériques aux très faibles concentrations, que la règle (18) de Jones et Dole :

$$[18] \quad \Delta R = a \cdot \sqrt{c}$$

elle lui est supérieure aux faibles concentrations, où elle vaut sensiblement :

$$[19] \quad \Delta R = a \cdot \sqrt{c} - a \cdot b \cdot c$$

relation déjà proposée par divers savants pour améliorer (18) trop insuffisante, Elle surclasse (19) aux concentrations moyennes. Malheureusement, comme (18) et (19), la relation (17) conduit à une dérivée limite infinie en désaccord avec les mesures de viscosité et la théorie développée dans ce mémoire. Inversement de (17), on déduit facilement (13). La relation du type (16) conduit à la même expression. Malgré sa précision excellente, (13) ne permet donc pas de trancher entre (16) et (17).

Remarque II. — La fonction (5), comme d'ailleurs la fonction (2), a sa tangente parallèle à la droite d'additivité, c'est-à-dire à :

$$[20] \quad y = y_1(1 - x) + y_2 \cdot x$$

Quand l'écart entre cette fonction et cette droite est maximum. Pour (5), ce maximum a lieu pour $x = 1/2$, condition trop restrictive et qui montre que (2) doit plus exactement représenter les faits. Si l'on adopte l'hypothèse classique, que le maximum de cet écart définit sensiblement la composition du nouveau corps formé, on doit conclure que si un mélange obéit à (5), le composé plus ou moins stable, donc plus ou moins isolable, formé par les constituants A et B, a pour formule AB.

Ce mode d'association est par trop simple et se retrouve assez peu souvent. Il en résulterait qu'une fonction du second degré ne traduit pas bien les faits dans les cas les plus fréquents. Par contre (2) dont elle ne serait qu'un cas particulier plutôt rare, conviendrait nettement mieux tant qu'il ne se formerait qu'un seul composé nouveau dans le mélange. Effectivement (5) n'est en général précisé que dans les deux domaines extrêmes; voir le système d'équations (9) correspondant aux solutions diluées. Hors de ces domaines et surtout vers son maximum ou son minimum, elle est assez souvent insuffisante. Ce défaut n'existe pas ou est moins saillant avec (2). Donc dans le cas général, (2) surclasse nettement (5) et plus encore (4) et surtout (7), sans supposer quoi que ce soit sur des réactions chimiques dans le mélange. Cependant avec les carbures d'hydrogène, (5) et même (7) sont suffisantes. La précision est même parfois remarquable. Or, il n'est que rarement possible de déceler la formation du nouveau composé AB, prévu par la théorie classique et le raisonnement précédent qui en dérive. Une étude avec d'autres propriétés physiques élimine souvent même la possibilité d'existence d'un corps labile. J'en conclus que l'absence d'additivité tant pour la fluidité que pour la viscosité, n'implique pas nécessairement l'existence d'un composé d'addition même fragile. Pour que cela soit, il faut que d'autres propriétés physiques *différentes* conduisent à un écart maximum pour la même valeur de la variable. Encore faut-il se méfier.

Par exemple, pour beaucoup de mélanges de carbures d'hydrogène, la densité et la fluidité sont pratiquement des fonctions en (x) du second degré simultanément et dont l'écart maximum apparaît nécessairement à $x = 1/2$. Une étude complète de ces mélanges m'a convaincu qu'il n'existait vraiment pas de composé hypothétique AB. D'ailleurs très souvent, je constate dans les cas d'une fonction *au moins* du troisième degré, que la valeur (x) de l'écart maximum pour une certaine propriété physique, varie régulièrement avec la température et nettement, changeant ainsi la composition du nouveau corps. A mon avis, ceci est contraire à l'existence même d'un composé défini. De plus, il est rare que cette variation de la composition avec la température soit la même avec une autre propriété physique. Plus que l'existence d'un écart maximum pour une quelconque propriété physique, la constance de la valeur de la variable avec la température pour cet écart maximum est favorable à l'hypothèse de la formation d'un nouveau composé, si on la retrouve identique avec une autre propriété physique très différente dans le même intervalle de températures.

Remarque III. — Dans (1), comme d'ailleurs dans (2), (3) et (5) qui en dérivent, il reste pour (y) à choisir entre la viscosité et son inverse. Si l'on ne s'arrête pas à la simplicité des relations, la précision est en pratique, équivalente avec l'une et l'autre. Seul le degré du polynôme peut varier. D'une façon générale, pour un degré fixé, la fluidité est légèrement supérieure à la viscosité. L'écart entre la droite d'additivité et la courbe vraie est moins grand avec la fluidité qu'avec son inverse. Autrement dit, la fluidité se rapproche beaucoup plus de l'additivité que la viscosité, surtout avec les carbures d'hydrogène. D'où utilité de cette règle approchée dans l'analyse approximative des essences.

Dans l'exemple qui suit, j'étudie le mélange normal chloro-benzène-bromobenzène à 20°. La viscosité cinématique variant à peu près proportionnellement à l'inverse de la puissance cubique de la température absolue, la température est réglée à moins du dixième de degré. Les produits purifiés donnent pour fluidité à 20° :

Chlorobenzène	125,00
Bromobenzène	88,00

Ce mélange binaire de deux corps normaux voisins s'écarte nettement de la droite d'additivité avec la fluidité et avec la viscosité (la variable (x) étant le rapport molaire) :

$$[21] \quad \eta = 88,00 + 37,00.x$$

$$[22] \quad \eta \cdot 10^3 = 11,36 - 3,36.x$$

En prenant pour fonction représentative commune, un polynôme du second degré passant par le point expérimental $x = 1/2$, je calcule :

$$[23] \quad \eta = 88,00 + 32,42.x + 4,583.x^2$$

$$[24] \quad \eta \cdot 10^3 = 11,36 + 0,752.x^2 - 4,112.x$$

x	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
η expé ...	88,00	91,30	94,72	98,33	101,72	105,35	109,03	112,76	116,79	120,87	125,00
η de [21] .	base	91,7	95,4	99,1	102,8	106,5	110,2	113,9	117,6	121,3	base
η de [22] .	base	90,7	93,6	96,6	99,9	103,3	107,0	110,0	115,3	120,0	base
η de [23] .	base	91,28	94,66	98,13	101,70	base	109,10	112,94	116,87	120,89	base
η de [24] .	base	91,32	94,70	98,13	101,70	base	109,10	113,0	116,9	121,0	base

Ce tableau montre que pour des corps normaux assez voisins donnant des mélanges binaires normaux, la fluidité suit à peu près la règle d'additivité, et cela beaucoup mieux que la viscosité. Ce fait est général. Souvent même, toute additivité, fut-elle grossière, disparaît avec cette dernière. Deuxièmement, une fonction du second degré convient ici également bien et avec une excellente précision pour la fluidité et son inverse, au point qu'on ne saurait choisir entre elles. De tels cas ne sont pas rares. Cependant, on peut dire que le plus souvent, la fluidité exige moins de données expérimentales pour traduire toute la courbe du mélange binaire, ce qui revient à utiliser un polynôme de degré moindre, constituant un avantage sérieux, ne serait-ce que pour les calculs. Le second degré suffit très fréquemment. Le troisième degré n'apparaît surtout qu'avec des corps normaux très différents ou par la nature chimique ou par le poids moléculaire. Le coefficient A de (6) devient ici (18,61) voisin de $2\sqrt{\eta_1 \cdot \eta_2} = 19,04$ prévu par la règle (7), dite de la racine carrée, qui s'applique donc suffisamment bien. Cependant, en toute rigueur, (8) n'est qu'à peu près vérifiée. Comme dans le cas général, il faut multiplier le second membre par un coefficient proche de l'unité ici (0,977).

Conclusions. — La fluidité du mélange binaire normal n'est pas additive en toute rigueur. On se rapproche d'autant plus près de la ligne droite que les deux liquides normaux sont plus proches au point de vue chimique et du poids moléculaire. L'écart général à la droite n'est presque jamais une preuve de combinaisons chimiques même fragiles. D'après cet ensemble de constatations, les carbures d'hydrogène légers suivront donc avec une approximation assez bonne la règle d'additivité. Dans tous les cas, la représentation mathématique de la fluidité sera la plus simple en prenant pour variable le rapport moléculaire entre un constituant et le mélange. Une fonction du second degré suffit assez souvent. Cependant si les corps normaux sont trop éloignés par la masse et par la constitution, on sera contraint d'utiliser le troisième degré. La viscosité s'éloigne toujours beaucoup plus de l'additivité que la fluidité. Les résultats ne seront aussi corrects, par rapport nécessairement à la même variable, qu'en utilisant un polynôme un peu plus compliqué.

La viscosité ou mieux la fluidité d'une solution normale diluée est fonction du second degré de la concentration exprimée en poids de solvé par litre de solution. Cette façon de représenter les résultats expérimentaux est la plus simple et la plus longtemps précise. Une fois vérifiée sur des mélanges dilués de corps normaux, j'ai étendu cette formule aux solutions aqueuses de corps normaux. La précision est même supérieure à celle obtenue avec d'autres solvants, en ce sens que le domaine d'application s'élargit considérablement.

En possession d'une formule dont le précision s'est révélée satisfaisante sur un intervalle de concentrations important et bien défini; d'autre part, applicable avec succès à un grand nombre de corps reconnus comme normaux, j'ai pu aborder avec sûreté les solutions aqueuses d'électrolytes forts. Théoriquement, de tels électrolytes, à dilution suffisante, se dissocient totalement. Alors chaque espèce d'ions doit se comporter dans l'eau comme un corps normal et indépendant. La variation de la viscosité de la solution provient de l'addition des effets de chaque espèce d'ions qui agit comme si elle était seule et normale. On voit donc, malgré la complexité du phénomène, retrouver en définitive une formule analogue à celle proposée pour le solvé normal. Effectivement, la formule déduite de l'expérience est bien du second degré, même pour des concentrations assez fortes, c'est-à-dire plus loin qu'on aurait pu le prévoir, à condition de ne donner aucune signification théorique aux coefficients. Reste à prouver l'additivité de la dérivée à l'origine, en prenant pour variable le nombre d'équivalents g au litre. Ceci fait l'objet de mes recherches actuelles. Si cette hypothèse se confirme, la théorie sera complètement vérifiée et la viscosité prendra place à côté de la densité et de la tension superficielle pour prouver l'existence des ions et la validité d'une dissociation pratiquement totale aux faibles concentrations. Pour le moment, la viscosité et surtout la fluidité sont convenablement représentées par la même relation que la densité et la tension superficielle qui elles deux suivent à la limite les lois d'additivité (règles de Valson 7). Leur dérivée limite est finie, excluant ainsi tout terme $a\sqrt{c}$, dans le développement en série et ne faisant pas des solutions électrolytiques, des solutions à part.

Enfin, si une solution diluée ne suit pas la formule proposée, on peut affirmer qu'il y a interaction profonde entre solvé et solvant, ou que le solvé subit de sérieuses modifications physiques ou chimiques. L'inverse n'est pas vrai. En effet, des solvés anormaux — les électrolytes peuvent être regardés comme tels — lui obéissent.

(1) Raymond LAUTIE, B. S. C., 1935, 2, 2188. — (2) CARRIÈRE et LAUTIE, B. S. C., 1931, 49, 1203. Publications scientifiques du Ministère de l'Air, 1932, n° 7. — (3) LEWIS, *Chimie-Physique*, Masson, éditeur, 1920, p. 175. — (4) WASBURN, *Les principes de Chimie-Physique*, Payot, éditeur, 1925, p. 285. — (5) BATSCINSKI, Z. fur. phys. ch., 1914, 84, 643. — (6) Raymond LAUTIE, B. S. C., 1939, 8, 963. — (7) VALSON, C. R., 1871, 76, 441.

N° 77. — Action de l'hyposulfite double d'Argent et de Sodium sur quelques alcaloïdes; par André TERCINET (8.2.44).

L'hyposulfite double d'argent et de sodium: $S_2O_3Ag_2 + 2 S_2O_3Na$, hydrolysé ou bain-marie bouillant dégage $S_2O_3H_2$; une réaction oxydante accompagne cette production, par décomposition partielle en SO_2 , H_2S , O. En présence de certains alcaloïdes, cette double action permet la préparation d'acides alcaloïdo-thiosulfoniques de formule Alc. (moins 1 H), S_2O_3H .

Seuls, des alcaloïdes de la série tryptophanique et certains de la série quinoléique se sont révélés aptes à cette préparation. Il a été ainsi mis à jour.

1° L'acide strychnine-thiosulfonique $C_{28}H_{44}O_2N_2 \cdot S_2O_3H$ crist. orthor., solution dans alcool à 70° 2,5/1000, $n_D^{20} = 1,44$ — 50°.

2° L'acide brucine-thiosulfonique $C_{28}H_{40}O_2N_2 \cdot S_2O_3H$, solution dans eau 1/800, $n_D^{20} = 1,44$ — 64°.

3° L'acide harmine-thiosulfonique $C_{17}H_{17}ON_2 \cdot S_2O_3H$ $n_D^{20} + 19^\circ$, 5.

4° L'acide quinine-thiosulfonique $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot S_2O_3H$ crist. orthor., solution dans alcool à 70° 4/1000, $n_D^{20} = 1,51$, 7.

L'acide thiosulfonique se fixe pour les deux premiers corps sur le carbone voisin du carbonyle (noyau pipéridone); pour les deux autres sur le carbone voisin de l'oxyméthyle (noyau benzénique), conformément aux données de Vavon sur l'empêchement stérique.

Parmi les nombreux travaux de Leuchs et ses collaborateurs sur la strychnine, la préparation de l'acide strychnine-sulfonique mettait en évidence la possibilité de fixer SO_3H sur la strychnine base.

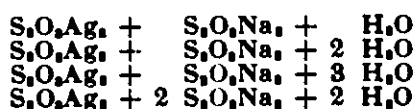
Le travail que nous exposons a pour but d'étudier le comportement de l'acide thiosulfurique $S_2O_3H_2$, à l'égard des alcaloïdes.

On pensait jusqu'ici que l'acide thiosulfurique fixé sur les alcaloïdes, et certains alcaloïdes seulement: strychnine, quinine, cinchonine, cinchonidine, ne l'était qu'à l'état de sel. On obtenait ces sels par une double décomposition entre un hyposulfite alcalin et un chlorhydrate ou sulfate d'alcaloïde. De nouvelles recherches sur ces thiosulfates nous ont révélé que:

a) En partant de l'hyposulfite double d'argent et de sodium, on obtenait des combinaisons que les hyposulfites alcalins simples ne permettent pas.

b) Une catégorie très déterminée d'alcaloïdes: les dérivés de la série tryptophanique et certains de la série quinoléique possèdent le pouvoir de fixer l'acide thiosulfurique. Les corps ainsi réussis sont, outre les hyposulfites, les alcaloïdes à radical thiosulfurique, ou mieux, *acides alcaloïdo-thiosulfoniques*. Nous justifierons au cours de cet exposé, cette appellation propre à leur structure chimique.

L'hyposulfite double d'argent et de sodium, point de départ de ces dernières combinaisons est un sel dont MM. Lumière et Seyewetz ont donné les formes obtenues par action du bromure ou chlorure d'argent sur l'hyposulfite de sodium en solution:



Au lieu de chlorure ou bromure, nous avons adopté le nitrate. La solution à 12 0/00 de ce dernier, additionnée de solution d'hyposulfite de soude à 10 0/0, à la température optima de + 10°, donne un précipité qui redissout dans la solution d'hyposulfite déposera, après addition d'alcool, des cristaux blancs-nacrés dont la formule est:



C'est ce sel que nous avons utilisé, mais le sel à $2 S_2O_3Na_2 + 2 H_2O$ convient également.

Si l'on met en présence le mélange:

1,75 g hyposulfite d'argent et de sodium.
1 g alcaloïde base (de la série tryptophanique ou quinoléique).
150 cm³ eau distillée.

et qu'on le porte au bain-marie bouillant, il se fait un précipité noir qui augmente progressivement pendant une heure, puis apparaissent successivement une odeur nette d'acide sulfureux (SO_2) et, au bout de quatre ou cinq heures, d'acide sulfhydrique (H_2S). A ce moment précis, les prises d'essai permettent de déceler la disparition totale de l'hyposulfite d'argent. On filtre bouillant; immédiatement apparaissent des cristaux et la cristallisation se poursuit au cours du refroidissement.

Cette réaction, peut s'exprimer par l'ensemble suivant:

(*) Ces recherches ont fait l'objet, en 1940, d'une thèse inédite de l'Université de Paris.

1^{er} temps: $S_2O_3Ag_2 + H_2O = Ag_2S + SO_2H_2$

2^e temps: $S_2O_3Na_2 + SO_2H_2 = SO_2Na_2 + S_2O_3H_2$

3^e temps: a) $S_2O_3H_2 = SO_2 + H_2S + O$

b) $S_2O_3H_2 + O + \text{alcaloïde} = H_2O + S_2O_3H - \text{alcaloïde moins 1 H.}$

Les deux premiers temps de la réaction pourraient permettre de supposer que l'hyposulfite de sodium mis en présence d'acide sulfurique serait suffisant et cependant la production lente et progressive d'acide thiosulfurique nous a été prouvée comme indispensable. Cette acidité est de :

0,02 en SO_2H_2 après 10 minutes de bain-marie bouillant.
 0,08 en SO_2H_2 après 1 heure de bain-marie bouillant.
 0,11 en SO_2H_2 après 2 heures de bain-marie bouillant.
 0,11 en SO_2H_2 après 3 heures de bain-marie bouillant.
 0,13 en SO_2H_2 après 4 heures de bain-marie bouillant.

Le chiffre de 0,11 correspond à l'équilibre :

$S_2O_3Na_2 + SO_2H_2 = SO_2Na_2 + S_2O_3H_2$
 $S_2O_3H_2 + O + \text{alcaloïde} = H_2O + S_2O_3H - \text{alcaloïde}$

et la fin de la réaction est corrélative du chiffre d'acidité 0,13 pour les doses initiales 1,75 g hyposulfite double, 150 cm³ eau.

L'oxydation connexe à la production d'acide thiosulfurique est prouvée (à condition que l'opération se fasse non pas sur l'hyposulfite de l'alcaloïde, mais bien sur la base alcaloïde et l'acide thiosulfurique naissant) par le mélange oxydant : eau oxygénée à 8 volumes 180 cm³ + SO_2H_2VI gouttes mis en présence de 1 g strychnine + 1,50 g hypo Na. On obtient, bien que dans des conditions moins bonnes qu'avec l'hyposulfite double d'argent et de Na, de l'acide alcaloïdothiosulfonique.

Nous pouvons rapprocher cet ensemble de la préparation de l'acide strychnine-sulfonique décrite par Leuchs et Schneider (1). Ces auteurs utilisent l'action simultanée de l'acide sulfureux et du bioxyde de manganèse sur la strychnine base et le résultat est un acide sulfonique avec SO_3H fixé sur la strychnine privée d'un H.

Les acides alcaloïdo-thiosulfoniques que nous avons obtenus sont :

a) Dans la série tryptophanique.
 Acide strychnine-thiosulfonique.
 Acide brucine-thiosulfonique.
 Acide harmine-thiosulfonique.

b) Dans la série quinoléique.
 Acide quinine-thiosulfonique.

Acide strychnine-thiosulfonique. — $C_{21}H_{21}O_2N_7 \cdot S_2O_3H$ p. m. 446. Préparé comme il a été dit plus haut, par chauffage au bain-marie bouillant de 1 g strychnine base-1,75 g hyposulfite double d'argent et de sodium dans 150 cm³ eau, la réaction est terminée après quatre heures. Le produit purifié par reprise à l'eau distillée et recristallisation se présente en masses cotonneuses d'un blanc brillant. Il est constitué par des aiguilles du système orthorhombique, de solubilité assez faible : en solution aqueuse 5 0/00 à l'ébullition, 1 0/00 dans l'eau froide; dans l'alcool à 70°, 2,5 0/00, insoluble dans les autres solvants organiques usuels. Il se décompose vers 250° sans passer par le stade de fusion. Il dévie la lumière à gauche, donnant pour une solution aqueuse 0,10 0/0 : $\alpha_{D_{545}} = 50^\circ$, $\alpha_{D_{589}} = 40^\circ$.

Ses propriétés chimiques sont les suivantes : neutre au tournesol, acide à la pbénolphthaléine. Neutralisé exactement à chaud par NaOH, le dérivé obtenu est assez fragile et après un certain délai, surtout si la solution est maintenue à une certaine température (30°), il se fait un dépôt d'hydroxystrychnine avec reformation d'acide thiosulfonique, rendant de ce fait à ladite solution une réaction acide :

1° $C_{21}H_{21}O_2N_7 \cdot S_2O_3H + NaOH = C_{21}H_{21}O_2N_7 \cdot S_2O_3Na + H_2O$

2° $2 C_{21}H_{21}O_2N_7 \cdot S_2O_3Na + H_2O = S_2O_3Na_2 + C_{21}H_{21}O_2N_7 \cdot S_2O_3H + C_{21}H_{21}O_2N_7(OH)$

L'acide strychnine-thiosulfonique ne présente plus les réactions propres à l'acide thiosulfurique.

a) Il ne réduit pas l'acide chromique.

b) Il n'absorbe pas l'iode.

c) Il ne donne pas par action d'un acide halogéné la décomposition en SO_2 , S.

Par contre, ces caractères sont rétablis par l'hydrogénation alcaline de l'acide strychnine-thiosulfonique en solution aqueuse. En faisant agir l'amalgame de sodium, on précipite la strychnine (P. F. 265°) et la solution offre les réactions des hyposulfites alcalins, le sodium ayant à la fois fixé un hydrogène sur la strychnine et un sur le radical thiosulfonique qui redevient acide thiosulfurique puis thio-

Cette reconstitution remarquable des deux molécules strychnine et thiosulfurique a permis leur dosage de façon précise. Ces dosages donnent :

$$\begin{aligned}\text{alcaloïde} &= 73,5 \text{ 0/0} \\ \text{S}_2\text{O}_4 &= 25,9 \text{ 0/0}\end{aligned}$$

Par ailleurs :

Le titrage d'acidité donne : 10,4 0/0 (en SO_3H_2).

Le dosage du S par oxydation nitrique : 14,8 0/0.

Ces chiffres, déjà conformes aux chiffres théoriques d'un corps répondant à la formule $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\text{—S}_2\text{O}_4\text{H}$ sont encore étayés par le titrage à l'iode du dérivé sodé. Nous avons vu plus haut que le dépôt d'hydroxystrychnine était la résultante d'une réaction de décomposition du dérivé sodé. Si l'on titre à l'iode la solution issue de cette décomposition, on trouve que l'iode absorbé représente la demi-valeur de celle fixée par le même acide thiosulfonique lorsqu'il est soumis à l'action du sodium.

Et c'est ce que nous avons écrit ci-dessus :



Acide brucine-thiosulfonique. — $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{—S}_2\text{O}_4\text{H}$ p. m. 560.

Cet acide thiosulfonique, très proche de celui de la strychnine, la molécule brucine n'étant différente de celle-ci que par les radicaux oxyméthyliques, comporte une solubilité plus grande : 1/800 en solution dans l'eau froide. La brucine base est elle-même, à la différence de la strychnine, solubilisée dans le traitement à l'amalgame de sodium de l'acide brucine-thiosulfonique, et rend impossible par cette méthode le dosage d'alcaloïde.

La neutralisation exacte comporte une précipitation, mais partielle, d'hydroxy-brucine (P. F. 174°, brucine anhydre 178°). La perte à 100° est de 10,6 0/0 H_2O . Le pouvoir rotatoire d'une solution 0,25 100 cm^3 alcool à 70° est de $\alpha_D - 64^\circ$. Il se décompose sans fondre à 190°.

Acide harmine-thiosulfonique. — $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\text{—S}_2\text{O}_4\text{H}$ p. m. 324.

De faible solubilité dans l'eau : 1/1500, l'acide harmine-thiosulfonique est décomposé par l'amalgame de sodium donnant :

$$\begin{aligned}65,4 \text{ 0/0 d'alcaloïde} \\ 34,8 \text{ 0/0 S}_2\text{O}_4\end{aligned}$$

La neutralisation exacte fournit les chiffres suivants :

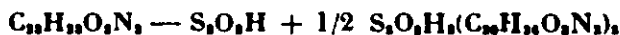
$$\begin{aligned}14,8 \text{ 0/0 acidité (en SO}_3\text{H}_2) \\ 17,5 \text{ 0/0 S}_2\text{O}_4 \text{ (sous la forme S}_2\text{O}_4\text{Na}_2)\end{aligned}$$

Fond à 190°, se décompose à 210°.

Pouvoir rotatoire : $\alpha_D + 19^\circ,5$.

Acide quinine-thiosulfonique. — $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{—S}_2\text{O}_4\text{H}$ p. m. 436.

Par la méthode employée pour les alcaloïdes de la série tryptophanique, c'est-à-dire action de l'hyposulfite double d'argent et de sodium sur la base, on obtient un complexe de thiosulfonate et d'hyposulfite répondant à la formule :



mais si, au lieu de la quinine base, on emploie le sulfate ou le chlorhydrate de quinine, dans les proportions respectives de 2,25 sulfate basique ou 1,10 chlorhydrate basique pour 1,75 g hypo Ag et Na, on a, dans un délai de deux heures et demie, une réaction achevée et la production, avec un rendement de 56 à 60 0/0 de cristaux orthorhombiques où les caractères hyposulfittiques ont totalement disparus (de même que SO_3H_2 ou HCl déplacés par $\text{S}_2\text{O}_4\text{H}_2$).

Solubilité : 1/5000. Décomposé par la chaleur à $+175^\circ$. Pouvoir rotatoire d'une solution à 0,117/30 cm^3 alcool à 70° $\alpha_D - 151^\circ,7$. A la lumière de Wood présente une fluorescence bleue-violacée. L'amalgame de sodium décompose l'acide thiosulfonique, mais la base est solubilisée, et c'est par l'hydrogénation acide suivie d'alcalinisation à NaOH + carbonate de Na en teneur élevée que l'on précipite et peut titrer la base alcaloïde.

Les divers dosages donnent :

$$\begin{aligned}\text{alcaloïde} &74 \text{ 0/0} \\ \text{S}_2\text{O}_4 &26 \text{ 0/0} \\ \text{acidité} &10,7 \text{ 0/0}\end{aligned}$$

La solution dans l'eau froide à 1/5000 neutralisée par NaOH est stable.

La quinine est le seul alcaloïde de la série quinoléique avec lequel un acide thiosulfonique pur ait été obtenu; toutefois, nous devons signaler que la quinidine, et à condition d'utiliser le sulfate et non la base, fournit encore un complexe thiosulfonate + hyposulfite calqué sur celui obtenu avec la base quinine.

Et cette constatation offre un intérêt supplémentaire, propre à la formule thiosulfonique, car, historiquement, il existe un dérivé de formule brute thionique $C_{22}H_{21}N_2O_4S_2$, réalisé par König et Schonewald, mais que ses auteurs ont montré être un sulfo-sulfite devant s'écrire $S_2O_4H_2.S_2O_4$, quinidine. « La molécule SO_3H_2 peut être supposée, ajoutent-ils, fixée sur une double liaison éthylénique, probablement sur le groupe vinyl de l'alcaloïde. » En tout état de cause, ce dérivé ne peut être rattaché aux produits d'addition habituels des bases quinoléiques avec les bixulfites » (König) (2).

Recherches sur le radical thiosulfonique.

À l'instar du sulfo-sulfite de König et de l'acide sulfonique de Leuchs, la fixité à l'égard des acides halogénés, l'insensibilité pour l'iode et, en surplus de ces dérivés soufrés, la reconstitution par hydrogénation alcaline de tous les caractères propres aux hyposulfites, nous permet de considérer l'acide thiosulfonique comme une entité chimique mettant les acides alcaloïdo-thiosulfoniques en dehors des hyposulfites d'alcaloïdes et des acides sulfoniques.

Il est présentement exclusif des alcaloïdes à noyau tryptophanique et de la quinine.

Les essais effectués sur des produits non alcaloïdiques des mêmes séries donnent les résultats suivants :

1° tryptophane pur = négatif.

Quinoléine pure = négatif.

2° Certains éléments des noyaux alcaloïdes :

Pipéridone (essai avec la méthylpipéridone) = négatif.

Pyridine = négatif.

Pipéridine = négatif.

3° Quelques dérivés quinoléiques :

Tétrahydrure de quinoléine = négatif.

Acide quinoléine-carbonique = négatif.

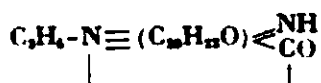
Oxyméthyl-quinoléine (essai avec le sulfate de tétrahydro-6-oxyméthyl-quinoléine); ce produit, et c'est le seul parmi les non-alcaloïdes, fournit des cristaux d'un complexe thiosulfonate-hyposulfite, tel que la quinine base et le sulfate de quinidine nous en ont offert des exemples.

Essais relatifs à l'azote et aux sommets carbonés.

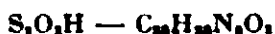
Les alcaloïdes strychnine, brucine, quinine sont des bases tertiaires dont les azotes ne comportent pas de « substitution »; mais un changement de valence était possible et nous l'avons envisagé sous deux formes :

a) Un azote devenu pentavalent dans le premier stade de la réaction, selon le processus décrit par Warburg, Christian et Karrer pour l'amidé nicotinique. *A priori*, cette hypothèse était peu probable à cause de la composition du milieu réactionnel. Riche en hyposulfite de soude, un tel milieu devait immédiatement transformer le dérivé à azote pentavalent avec retour à l'azote trivalent.

Expérimentalement, nous avons utilisé un alcaloïde d'azote pentavalent et dont les 5 valences sont occupées. Cet alcaloïde, l'éthyl-bétaine-strychnine (3) s'inscrit avec la formule suivante :



Ce produit fournit un acide thiosulfonique, dans les mêmes conditions que la strychnine, avec les caractères de solubilité et de cristallisation qui lui sont propres. Il renferme 23 0/0 de S_2O_4 , correspondant au pourcentage de la formule :



b) Un azote devenu pentavalent dans le troisième stade de la préparation : par oxydation de l'azote à la façon des alcaloïdes aminoxydes, dont la formule a été fixée par Polonowski : $\text{alc}\equiv\text{N}=\text{O}$ ou $\text{alc}=\text{N}=(\text{OH})_2$. Mais la monovalence des acides thiosulfoniques s'oppose à l'éventualité de la substitution du radical soufré à l'oxyde ou l'oxydryle bivalent; d'autre part, l'oxydation très modérée qui joue dans l'élaboration des acides thiosulfoniques est très éloignée des procédés appliqués aux aminoxydes. Les « généralcalcoïdes » de Polonowski sont préparés par action de H_2O_2 pur pendant plusieurs jours, alors que le stade oxydant pour l'acide thiosulfonique peut être réalisé par le mélange : 180 cm³ H_2O_2 à 8 vol. + VI gouttes SO_3H_2 pur pour 1 g strychnine base et un contact de 10 minutes (voir

plus haut). Enfin, l'hydroxystrychnine issue du thiosulfonate traité par NaOH ne présente pas les réactions des aminoxydes.

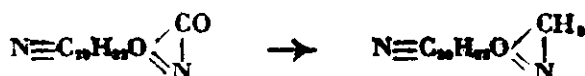
Les sommets azotés étant éliminés, restaient les sommets carbonés les plus aptes à supporter la condensation.

Dans l'ordre d'affinité, parmi les noyaux les plus simples, il a été réalisé des acides thiosulfoniques avec :

- 1° La strychnine.
- 2° L'harmine.
- 3° L'oxyméthylquinoléine.

1° *Strychnine*. — Strychnine et brucine contiennent, attaché au noyau tryptophanique par le premier azote indolique, un noyau pipéridone. Sa sensibilité, comme fixateur de l'acide thiosulfonique ne peut être démontrée directement, mais sa suppression dans les alcaloïdes désignés élimine la fixation de S_2O_3H .

Pour cette démonstration, la strychnine, ou la brucine, est soumise à une réduction électrolytique énergique : CO est remplacé par CH_2 et le nouveau corps obtenu, la strychnidine, est reconnaissable à la belle et intense couleur rouge-violacée que lui communiquent des traces d'oxydant : NO_2H par exemple :



La strychnidine mise en réaction avec l'hyposulfite d'argent et de sodium ne donne aucun thiosulfonate.

La mobilité des H voisins du carbonyle a été mise en évidence par Vavon (4) et ce fait trouve une exacte application dans le cas présent. Elle explique le départ d'un H au moment de l'oxydation, au détriment du CH_2 le plus proche (groupe méthylénique actif).



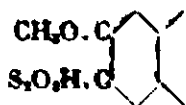
Encore cette oxydation avec fixation de S_2O_3H exige-t-elle le noyau spécial des alcaloïdes tryptophaniques.

2° *Harmine*. — Cet alcaloïde, dérivé tryptophanique, ne renferme pas de noyau pipéridone, mais un noyau benzénique oxyméthylé. Cette double qualité le désigne comme support de la sulfonation, en notant que le caractère important du radical oxyméthylé quant à la mobilité des H voisins a fait l'objet des mêmes remarques de Vavon que le carbonyle.

3° *Oxyméthylquinoléine*. — Quoique d'affinité beaucoup plus réduite que les précédents, l'oxyméthylquinoléine fournit un thiosulfonate en complexe où se trouve additionné un hyposulfite. Mais son intérêt est de reporter sur cette partie de la formule de la quinine la place du radical thiosulfonique. Comme pour l'harmine, c'est le noyau benzénique oxyméthylé qui justifie la thiosulfonation, puisque :

a) La suppression du radical oxyméthylé (essais négatifs avec la cinchonine et la cinchonidine).

b) Le remplacement de l'oxyméthyle par l'oxyéthyle (essais négatifs avec l'optochine), entraînent l'impossibilité de fixer S_2O_3H .



Conclusion. — L'hyposulfite d'argent et de sodium permet la réalisation d'acides thiosulfoniques avec certains alcaloïdes. Nous avons préparé et étudié les :

Acide strychnine-thiosulfonique.

Acide brucine-thiosulfonique.

Acide harmine-thiosulfonique.

Acide quinine-thiosulfonique

et nous en avons précisé les formules.

N° 78. — Sur une nouvelle transposition effectuée sur le noyau benzénique : permutation entre le groupement carboxyle et l'halogène des acides hydroxy (ou méthoxy)-2 bromo (ou chloro)-5 benzoïques ; par MM. Marcel PATY et Raymond QUELET (27.1.44).

Le présent mémoire se rapporte à un travail entrepris dans le but de rechercher les causes d'une anomalie observée par l'un des auteurs dans la carbonatation du dérivé mono-magnésien du dibromo-2.4 anisol.

Dans une étude des combinaisons organo-magnésiennes obtenues à partir du dibromo-2.4 anisol et du bromo-2 chloro-4 anisol, il est montré qu'au cours de la transformation en acide par action de CO_2 , il se produit une transposition moléculaire d'un nouveau genre qui se traduit par une permutation entre le groupement $-\text{COOMgBr}$ situé en ortho et l'atome halogène situé en para par rapport à $-\text{OCH}_3$.

Ce phénomène est ensuite précisé et il est montré que les acides hydroxy-2 bromo-5 et méthoxy-2 bromo-5 benzoïques s'isomérisent respectivement en acides bromo-3 hydroxy-4 benzoïque et bromo-3 méthoxy-4 benzoïque lors de l'action de l'eau sur leurs sels bromo-magnésiens Ar-COOMgBr obtenus en les mettant en présence d'une solution de bromure d'éthyl-magnésium.

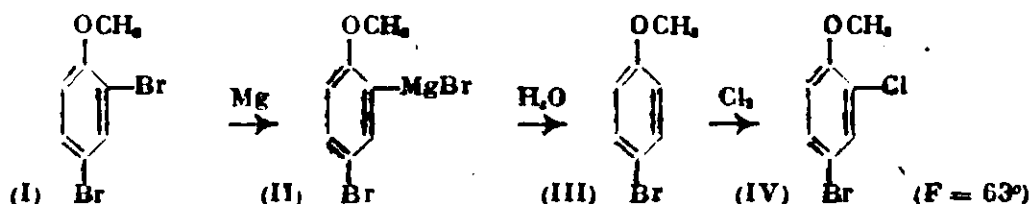
Cependant, lorsqu'on part des mono-magnésiens dérivés des dihalogéno-2.4 anisols, il n'est pas possible d'éviter la transposition en effectuant en milieu anhydre la décomposition du complexe carbonaté. Il semble donc que, dans ce cas, l'eau n'est pas seule responsable du phénomène observé.

L'un de nous a montré précédemment (1) que le dibromo-2.4 anisol, traité par le magnésium dans les conditions habituelles fournit un mélange renfermant environ 64 0/0 de mono-magnésien et 18 0/0 de dimagnésien. Si on utilise la méthode d'entraînement de Grignard (2) on peut obtenir 51 0/0 de dimagnésien contre 32 0/0 de mono-magnésien.

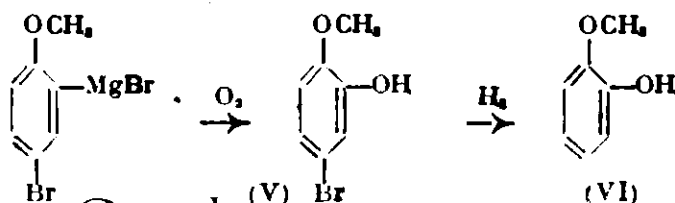
L'hydrolyse, qui permet de déterminer ces rendements, fournit du para-bromo-anisol, de l'anisol et un peu de dibromo-anisol n'ayant pas réagi. Elle montre que le mono-magnésien (II) résulte de la fixation du magnésium en ortho par rapport à $-\text{OCH}_3$, ce qui est en bon accord avec ce que l'on savait déjà au sujet des activités relatives des deux atomes de brome.

Pour lever le doute que l'on pourrait avoir quant à la constitution du bromo-anisol obtenu dans l'hydrolyse de la combinaison organo-magnésienne et rechercher si ce produit ne renfermait pas d'ortho-bromo-anisol, nous l'avons transformé en chloro-bromo-anisol en le traitant par le chlore. N'ayant pas trouvé de renseignements sur ces dérivés chloro-bromés, nous avons été amenés à préparer à l'état pur les deux isomères qui nous intéressaient : le bromo-2 chloro-4 anisol et le chloro-2 bromo-4 anisol.

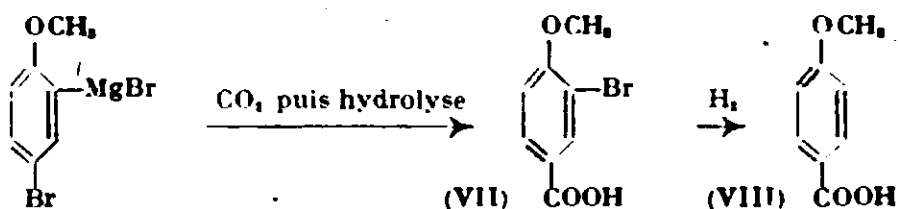
Le premier de ces composés, que nous avons préparé par bromuration du para-chloroanisol, fond à 22° et se distingue nettement du second dérivant du para-bromoanisol qui a pour point de fusion 63° . Or, nous avons constaté que, par chloruration du bromoanisol résultant de l'hydrolyse du magnésien il se formait uniquement le composé IV sans traces de l'autre isomère, ce qui prouve que l'on avait affaire à du para-bromoanisol pur et que le mono-magnésien a bien la constitution indiquée plus haut et répond à la formule II.



L'action de l'oxygène sur ce mono-magnésien vient d'ailleurs confirmer ce fait. Elle fournit, après hydrolyse, l'hydroxy-2 bromo-4 anisol (V), prismes F = 66° (3) qui, par hydrogénation sur nickel de Raney à température ordinaire et en présence de potasse, suivant une méthode exposée par l'un de nous (4) perd son brome en donnant du galacol (VI), F = 30° - 32° qui ne peut être confondu avec l'éther monométhylique de l'hydroquinone fondant à 53° que l'on obtiendrait si le groupement $-\text{MgBr}$ était fixé en para de $-\text{OCH}_3$.



La constitution du mono-magnésien étant ainsi démontrée, si on traite par le gaz carbonique le produit résultant de l'action du magnésium sur le dibromo-2,4 anisol, on s'attend à obtenir, après hydrolyse du complexe, l'acide méthoxy-2 bromo-5 benzoïque $F = 119^{\circ},5$ (5) accompagné d'un peu d'acide méthoxy-4 isophtalique. Or, on isole un seul acide fondant à $223^{\circ}-224^{\circ}$ (6) qui n'est autre que l'acide bromo-3 méthoxy-4 benzoïque (VII) et qui s'obtient ainsi avec un rendement de l'ordre de 60 0/0 correspondant à la proportion de mono-magnésien existant dans le mélange utilisé. Sa constitution a été vérifiée en éliminant le brome par action de l'hydrogène en présence de nickel de Raney et de potasse : on obtient ainsi l'acide para-méthoxybenzoïque (VIII) ou acide anisique fondant à $183^{\circ}-184^{\circ}$. On a donc les réactions :

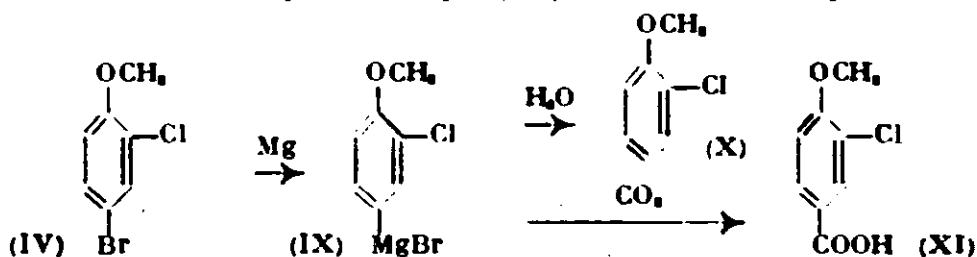


qui montrent qu'au cours de la transformation de la fonction organo-magnésienne en fonction acide, il se produit une transposition moléculaire se traduisant par une permutation entre le groupement carboxylé et l'atome de brome situés, le premier en ortho, le second en para par rapport à $-\text{OCH}_3$.

Pour vérifier l'exactitude de ce phénomène, nous avons étudié le comportement des magnésiens dérivant de composés dihalogénés de l'anisol renfermant dans leur molécule des atomes d'halogènes différents. Nous avons utilisé pour cela les deux chloro-bromoanisols dont il a été question plus haut, à savoir le chloro-2 bromo-4 anisol et le bromo-2 chloro-4 anisol.

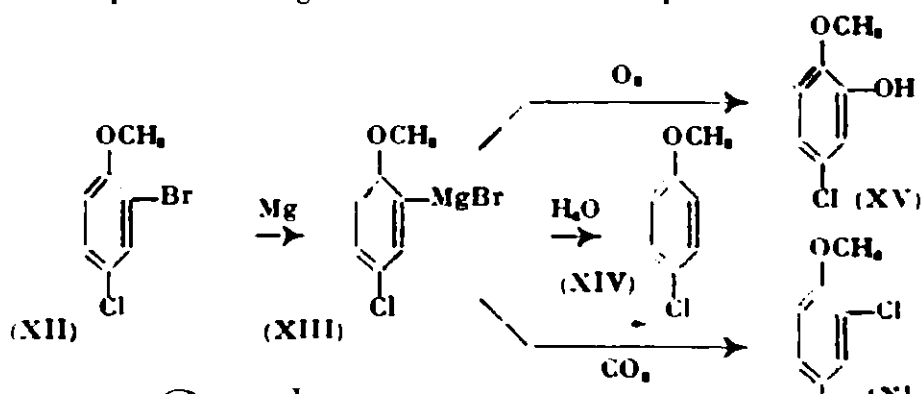
Le chloro-2 bromo-4 anisol (IV) réagit facilement sur le magnésium et donne avec un rendement de 78 0/0 un magnésien qui, par hydrolyse, ne fournit que de l'ortho-chloroanisole (X) sans trace d'anisol. De plus, le sel de magnésium éliminé ne renferme pas de chlore. Donc, seul le brome entre en réaction et il se forme le bromure de chloro-3 méthoxy-4 phényl-magnésium (IX).

Traité par le gaz carbonique, ce magnésien se comporte normalement et conduit à l'acide chloro-3 méthoxy-4 benzoïque (XI) $F = 214^{\circ}-215^{\circ}$ déjà connu (7).



Le bromo-2 chloro-4 anisol (XII) fournit, avec un rendement de l'ordre de 80 0/0 un mono-magnésien qui est le bromure de méthoxy-2 chloro-5 phényl-magnésium (XIII). En effet, traité par l'eau, il donne du para chloroanisole (XIV) et, par oxydation et hydrolyse du complexe formé, il conduit à l'hydroxy-2 chloro-4 méthoxy benzène ou chloro-4 galacol (XV) fondant à 37° qui a déjà été préparé (8).

Ayant une constitution analogue à celle du mono-magnésien dérivant du dibromo anisol, le bromure de méthoxy-2 chloro-5 phényl-magnésium se comporte de la même façon au cours de la carbonatation : on assiste à la même transposition moléculaire et, au lieu d'obtenir l'acide chloro-5 méthoxy-2 benzoïque $F. 81^{\circ}-82^{\circ}$ (9) on isole l'acide chloro-3 méthoxy-4 benzoïque $F = 214^{\circ}-215^{\circ}$ (XI) identique à celui qui se forme à partir du magnésien de l'ortho-chloro para-bromoanisole.



De ces faits, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° L'hydrolyse et l'oxydation des combinaisons mono-magnésiennes des dérivés dihalogénés-2.4 de l'anisol conduisent aux produits normalement attendus;

2° Le produit de la carbonatation est également normal si la fonction organo-magnésienne est située en para de $-OCH_3$, (cas du chloro-2 bromo-4 anisol);

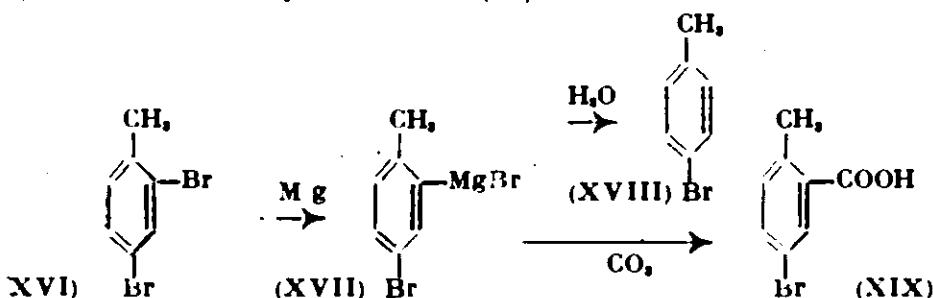
3° La carbonatation de ces magnésiens s'accompagne d'une transposition moléculaire lorsque, dans ces composés, le groupement $MgBr$ est situé en ortho (cas du dibromo-2.4 anisol et du bromo-2 chloro-4 anisol).

Il apparaît évident que la mobilité du groupement $-COOMgBr$ qui est à la base du phénomène observé est provoquée par la proximité du radical $-OCH_3$; il n'en est pas moins indispensable, avant d'aller plus loin, de vérifier si la présence de ce radical est nécessaire en observant ce qui se passe lorsqu'on le remplace par un alcoyle. Il faut, de plus, pour préciser davantage, rechercher si le groupement carboxylé est capable de se transporter sur le carbone 4 lorsque celui-ci ne porte pas initialement un atome halogène.

C'est dans ce but que nous avons été amenés à étudier la carbonatation des organo-magnésiens dérivant du dibromotoluène-2.4 et de l'ortho-bromoanisole.

Le dibromo-2.4 toluène qui s'obtient aisément par bromuration directe du toluène réagit facilement sur le magnésium et l'étude des produits provenant de l'hydrolyse de la combinaison formée montre qu'il se comporte comme le dibromo-anisol. On obtient du para-bromotoluène avec un rendement de 82 0/0, ce qui prouve qu'il s'est formé, comme produit principal, un mono-magnésien provenant de l'entrée en jeu de l'atome de brome situé en ortho par rapport au groupement alcoyle.

La carbonatation, effectuée dans les conditions habituelles, conduit, avec un rendement du même ordre, à l'acide bromo-5 méthyl-2 benzolque (XIX) F. 178° préparé antérieurement par Jacobsen (10).



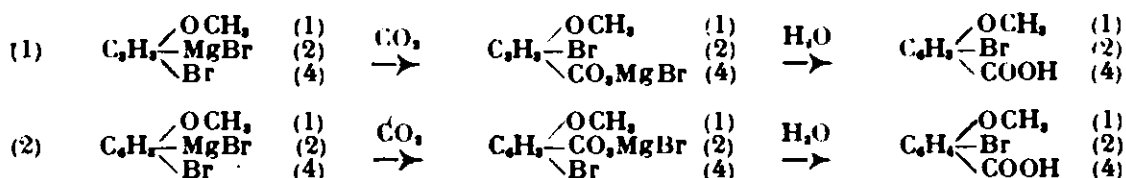
Donc, dans ce cas, tout se passe normalement et le radical $-CH_3$ ne s'avère pas capable de provoquer la transposition à la place de $-OCH_3$.

L'étude du magnésien de l'ortho-bromoanisole montre que, là aussi, les réactions s'effectuent normalement. Après carbonatation, on obtient, avec un rendement de 85 0/0, l'acide ortho-méthoxy-benzolque, lamelles F. 99° qui a déjà été préparé par divers auteurs (11).

On voit donc, en définitive, que la transposition ne peut avoir lieu qu'avec les éthers-oxydes phénoliques dihalogénés en 2.4. Nous verrons plus loin qu'elle se produit également lorsque le groupement méthoxyle est remplacé par une fonction phénolique libre.

Recherches sur le mécanisme de la transposition.

Le premier point à élucider consistait à déterminer le moment auquel se produisait la permutation lors de la transformation du groupement $MgBr$ en fonction acide libre. Le traitement comportant en premier lieu la fixation de CO_2 , puis l'hydrolyse du complexe par l'eau acidulée, on pouvait envisager les deux processus suivants :

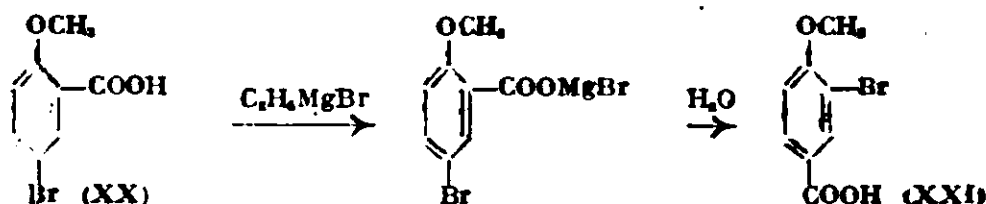


Dans la première hypothèse l'isomérisation serait provoquée par l'action du gaz carbonique; dans la seconde; on obtiendrait le sel bromomagnésien normal et l'eau serait seule responsable du réarrangement moléculaire.

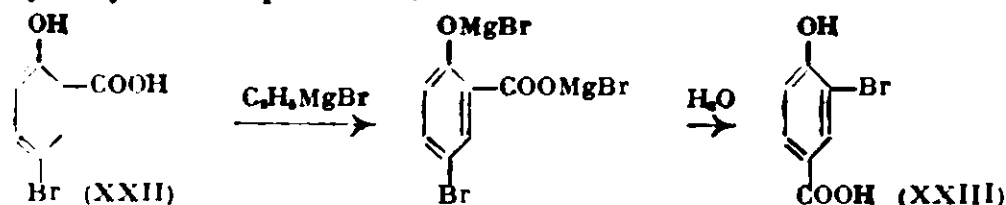
Ce sel bromo-magnésien peut s'obtenir directement en traitant l'acide bromo-5 méthoxy-2 benzolque par un organo-magnésien; traité ensuite par l'eau, il doit se

comporter comme le ferait le complexe issu de la carbonatation du bromure de bromo-méthoxyphényl-magnésium et, si la deuxième hypothèse est la bonne, on doit observer une transposition.

L'expérience qui a été effectuée en traitant l'acide bromo-5 méthoxy-2 benzolque par une solution de bromure d'éthyl-magnésium et en décomposant ensuite le complexe par l'eau glacée chlorhydrique est pleinement concluante : au lieu de récupérer l'acide initial $F = 115^{\circ}\text{--}120^{\circ}$, on obtient quantitativement l'acide bromo-3 méthoxy-4 benzolque $F = 223^{\circ}\text{--}224^{\circ}$, résultant de la transposition.



Un résultat aussi net a été obtenu en partant de l'acide bromo-5 salicylique (bromo-5 hydroxy-2 benzolque) $F = 165^{\circ}\text{--}166^{\circ}$. Traité dans les mêmes conditions, en utilisant une quantité double de bromure d'éthylmagnésium, il fournit l'acide bromo-3 hydroxy-4 benzolque $F = 157^{\circ}$.



Donc, la permutation entre le groupement carboxylé et l'halogène se produit au cours de l'hydrolyse du complexe bromo-magnésien par l'eau acidulée; elle a lieu lorsque le groupement complexe est situé en ortho d'une fonction phénolique ou éther phénolique.

Dès lors l'agent responsable de cette isomérisation ne peut être que l'eau ou l'acide chlorhydrique, ou les deux à la fois.

Une expérience simple nous a permis d'acquérir de nouvelles données à ce sujet. Elle consiste à traiter les sels bromo-magnésiens précédents par une solution étherée anhydre de gaz chlorhydrique : on réalise ainsi le retour à la fonction acide en l'absence de l'eau.

Cette expérience, effectuée en partant des acides bromo-5 méthoxy-2 benzolque et bromo-5 salicylique, nous a montré que, dans ces conditions, la transposition n'a pas lieu car on récupère intégralement les acides initiaux.

Il semble donc bien établi que, dans les deux cas précédents, la présence de l'eau est indispensable pour que se produise la transposition moléculaire.

En possession de ces résultats, nous avons alors pensé que, partant des combinaisons magnésiennes des di-halogéno-2.4 anisols, il serait possible de préparer les acides normalement attendus en décomposant les complexes carbonatés par une solution de gaz chlorhydrique dans l'éther anhydre.

Soumise au contrôle de l'expérience cette hypothèse n'a pu être pleinement confirmée et les résultats obtenus n'ont pas été aussi nets qu'on pouvait l'espérer.

Dans le cas du bromo-2 chloro-4 anisol, nous avons réussi à limiter la transposition et nous avons obtenu surtout l'acide chloro-5 méthoxy-2 benzolque $F = 82^{\circ}\text{--}83^{\circ}$, constituant le produit normal de la carbonatation, à côté d'une faible proportion de l'acide chloro-3 méthoxy-4 benzolque $F = 215^{\circ}$ résultant de l'isomérisation.

Par contre, dans le cas de la carbonatation du magnésien issu du dibromo-2.4 anisol, il nous a été impossible d'éviter, même partiellement, la transposition et, dans toutes les expériences que nous avons effectuées en milieu anhydre, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence la présence de l'acide normalement attendu. Le seul acide obtenu a toujours été l'acide bromo-3 méthoxy-4 benzolque $F = 223^{\circ}\text{--}224^{\circ}$.

De cette étude nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Les sels bromo-magnésiens de l'acide salicylique et de ses éthers-oxydes sont instables lorsqu'il existe un halogène en para par rapport à la fonction phénolique ou éther-oxyde phénolique : en présence d'eau, ces sels se transposent quantitativement par permutation entre le groupement carboxylé et l'atome halogène situés en méta l'un par rapport à l'autre.

Lorsque ces sels sont obtenus par carbonatation des combinaisons organo-magnésiennes préparées à partir des dihalogéno-2.4 anisols, la transposition s'effectue toujours, même lorsque toutes les transformations ont lieu en milieu anhydre. Dans ce cas, il apparaît certain que l'eau n'est pas seule responsable du déplacement du groupement carboxylé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° Combinaisons magnésiennes du dibromo-2.4 anisol.

a) *Hydrolyse*. — Le produit résultant de l'action de 26,7 g de dibromoanisole sur 6 g de magnésium en présence de 100 cm³ d'éther anhydre a été traité par l'eau glacée, puis par ClH dilué. Par distillation, on isole les fractions suivantes :

1° Eb₁₀ = 50°-55°, 2 g d'anisol correspondant au dimagnésien;

2° Eb₁₁ = 100°-105°, 12 g de para-bromoanisole (Eb₁₁ : 99°-101°; n_D^{20} = 1,5640, d_4^{20} = 1,494) provenant du mono-magnésien;

3° Eb₁₂ = 140°-144°, 3 g de dibromoanisole n'ayant pas réagi.

La constitution du para-bromoanisole est vérifiée par sa transformation en chlorobromoanisole. Cette transformation s'effectue en faisant barbotter un courant de chlore dans la fraction 2); on obtient un produit Eb₁₇ = 140°-142°, lamelles ou aiguilles F = 63°, qui est le chloro-2 bromo-4 anisol C₆H₃OBrCl (IV) identique à celui qui est obtenu par bromuration de l'ortho-chloroanisole;

b) *Oxydation : passage au bromo-4 galacol* C₆H₃O₂Br (V). — La solution magnésienne obtenue à partir de 26,7 g de dibromoanisole est saturée par un courant d'oxygène sec. Après hydrolyse, on obtient d'une part une fraction non phénolique constituée par 0,5 g d'anisol et 6 g de para-bromoanisole, et un léger résidu résineux; d'autre part, une fraction phénolique qui, distillée sous 15 mm. donne :

1° Eb = 144°-151° : 6 g d'un liquide qui se solidifie par refroidissement et qui a été identifié comme étant l'hydroxy-2 bromo-4 anisol (bromo-4 galacol);

2° Eb = 155°-159° : 2 g d'une huile colorée en rouge violacé qui, très lentement, dépose de petits cristaux qui n'ont pas été identifiés;

3° Un résidu résineux.

Identification de la fraction 1). Par recristallisation dans l'éther de pétrole, le produit se présente sous forme de prismes hexagonaux aplatis fondant à 66°.

Analyse :

Br Trouvé 39,21 Calculé pour C₆H₃O₂Br 39,40

Réduction : traité par H₂ sur nickel de Raney, en présence de potasse, ce produit perd son brome et donne du galacol, F = 30°-32°;

c) *Carbonatation : acide bromo-3-méthoxy-4 benzolique* : C₆H₃O₂Br (VII). — Le magnésien obtenu comme précédemment à partir de 26,7 g de dibromoanisole est traité jusqu'à saturation par un courant de CO₂, puis le complexe est décomposé par l'eau glacée acidulée par ClH. De la solution étherée on extrait un seul acide qui, après cristallisation dans le mélange éther-chloroforme, s'obtient en aiguilles F = 223°-224° (Rt 60,2 0/0).

Analyse :

Trouvé Br 34,33 -OCH₃ 13,48 indice d'acide 239,9
Calculé pour C₆H₃O₂Br Br 34,63 -OCH₃ 13,42 indice d'acide 242,4

Dans cet acide, le groupement -OCH₃ est en para par rapport à la fonction acide car par action de H₂ en présence de nickel Raney et de potasse on obtient l'acide anisique, aiguilles (eau), F = 183°-184°.

2° Combinaisons magnésiennes des chlorobromoanisols.

A. — Chloro-2 bromo-4 anisol C₆H₃OBrCl (IV).

Préparation. — A été préparé en traitant le para-bromoanisole par un courant de chlore en laissant la température s'élever jusque vers 45°. La masse cristalline obtenue après refroidissement est purifiée par cristallisation dans l'alcool ou l'éther ou par distillation sous pression réduite. Par refroidissement du liquide rectifié il s'obtient en lamelles hexagonales; dans l'alcool, il cristallise en aiguilles fines. Eb₁₁ = 140°-142°, F = 63°.

Analyse :

Br + Cl Trouvé 52,04 Calculé pour C₆H₃OBrCl 52,14

Action sur le magnésium. — Ce composé réagit facilement en amorçant la réaction avec quelques gouttes de brome; la combinaison organo-magnésienne est peu soluble dans l'éther et, pour que l'attaque se poursuive dans de bonnes conditions, il est nécessaire d'agiter le mélange.

Hydrolyse de la combinaison magnésienne. — Le complexe obtenu à partir de 22 g de chlorobromure fournit, après hydrolyse :

11 g d'ortho-chloroanisole Eb₁₁ = 87°-89°, d_4^{20} = 1,248, n_D^{20} = 1,5480.

2 g de chloro-2 bromo-4 anisol n'ayant pas réagi.

Le rendement en magnésien : bromure de chloro-3 méthoxy-4 phényl-magnésium (IX) est donc de 78,6 0/0.

Carbonatation de la combinaison organo-magnésienne : acide bromo-3 méthoxy-4 benzolque : $C_6H_4O_2Cl$ (XI). — Le magnésien issu de 22 g de chloro-2 bromo-4 anisol a été saturé par CO_2 . Après hydrolyse, un traitement à la soude à 10 0/0 a donné :

a) *Fraction insoluble* (4 g) qui, distillée sous pression réduite, a donné de l'ortho-chloroanisol et du chlorobromoanisol initial;

b) *Fraction soluble* (13 g) qui, après précipitation et cristallisation dans l'alcool dilué, se présente sous forme d'aiguilles. $F = 214^\circ-215^\circ$. C'est l'acide chloro-3 méthoxy-4 benzolque.

Analyse :

Cl Trouvé	19,01	Calculé pour $C_6H_4O_2Cl$	19,03
Indice d'acide Trouvé	299,1	Calculé pour $C_6H_4O_2Cl$	300,2

B. — *Bromo-2 chloro-4 anisol* C_6H_4OBrCl (XII).

Préparation. — On commence par préparer le parachloroanisol en faisant barboter un courant de chlore dans de l'anisol maintenu à la température ordinaire. Le produit obtenu présente les constantes suivantes :

$E_{b,1} = 82^\circ-83^\circ$, $d_4^{20} = 1,201$, $n_D^{20} = 1,5390$.

Pour passer au bromo-2 chloro-4 anisol, on dissout le para-chloroanisol dans le sulfure de carbone et on traite, en présence d'eau, par la quantité théorique de brome. La solution est ensuite lavée à la soude, puis à l'eau et séchée sur SO_2Na_2 . On chasse le solvant et distille sous pression réduite.

Partant de 36 g de chloroanisol, on obtient ainsi 50 g de dérivé chlorobromé $E_{b,1} = 126^\circ-127^\circ$, qui se solidifie lentement. Par cristallisation dans l'alcool, il s'obtient sous forme d'aiguilles prismatiques $F = 22^\circ$.

Analyse :

Br + Cl Trouvé	51,84	Calculé pour C_6H_4OClBr	52,14
----------------	-------	----------------------------	-------

Etude du magnésien.

a) *Hydrolyse*. — L'hydrolyse de la combinaison obtenue à partir de 22 g de chlorobromure fournit 2 fractions :

1) $E_{b,1} = 82^\circ-84^\circ$, 11 g de para-chloroanisol;

2) $E_{b,1} = 124^\circ-127^\circ$, 2 g de chlorobromoanisol n'ayant pas réagi.

Le rendement en magnésien est ainsi de l'ordre de 78-80 0/0;

b) *Oxydation*. — Après les traitements habituels, on a obtenu, à côté d'une faible proportion de para-chloroanisol provenant de l'hydrolyse du magnésien non oxydé, un produit phénolique $E_{b,1} = 120^\circ-127^\circ$, prismes (éther) qui a été identifié comme étant le chloro-4 hydroxy-3 méthoxybenzène ou chloro-4 galacol : $C_6H_4O_2Cl$ (XV).

Analyse

Cl Trouvé	22,35	Calculé pour $C_6H_4O_2Cl$	22,40
-----------	-------	----------------------------	-------

c) *Carbonatation* : acide chloro-3 méthoxy-4 benzolque : $C_6H_4O_2Cl$ (XI). — Partant de 22 g de bromo-2 chloro-4 anisol, on obtient 13 g d'acide chloro-3 méthoxy-4 benzolque $F = 214^\circ-215^\circ$, identique à celui qui se prépare par carbonatation du magnésien dérivant du chloro-2 bromo-4 anisol;

3° *Carbonatation du magnésien de l'ortho-bromoanisol* : acide ortho-méthoxybenzolque $C_6H_4O_2$. — Partant de 18,7 g d'ortho-bromoanisol, on a obtenu 13 g d'acide ortho-méthoxy benzolque : lamelles (eau) $F. 99^\circ$.

Indice d'acide Trouvé	367,0	Calculé pour $C_6H_4O_2$	368,4
-----------------------	-------	--------------------------	-------

4° *Etude du magnésien du dibromo-2.4 toluène.*

12,5 g (1/20 de molécule) de dibromotoluène ont été mis en présence de 1,2 g de magnésium et de 100 cm³ d'éther anhydre : la réaction, amorcée par quelques gouttes de brome se poursuit assez lentement.

L'hydrolyse, effectuée par l'eau glacée et l'acide chlorhydrique fournit 7 g de para-bromotoluène $E_{b,1} = 180^\circ-185^\circ$, lamelles (alcool) $F = 25^\circ-26^\circ$.

Par carbonatation et hydrolyse suivant le procédé habituel, on obtient 9 g d'acide bromo-5 méthyl-2 benzoïque $C_6H_4O_2Br$ (XIX), aiguilles (eau) $F = 178^\circ$.

Indice d'acide Trouvé	259,1	Calculé pour $C_6H_4O_2Br$	260,4
-----------------------	-------	----------------------------	-------

**5° Isomérisation des acides bromo-5 méthoxy-2 benzolque
et bromo-5 hydroxy-2 benzolque.**

a) Passage de l'acide bromo-5 méthoxy-2 benzolque à l'acide bromo-3 méthoxy-2 benzolque. — L'acide bromo-5 méthoxy-2 benzolque : $C_7H_7O_2Br$ (XX) a été préparé à partir du para-bromoanisole, par chlorométhylation et oxydation permanganique du chlorure obtenu (12).

2 g de cet acide, en solution dans l'éther anhydre, ont été traités par la quantité équimoléculaire de bromure d'éthyl-magnésium préparé dans les conditions habituelles. On a hydrolysé ensuite par l'eau glacée acidulée par l'acide chlorhydrique. Après extraction et cristallisation, on obtient près de 2 g d'acide bromo-3 méthoxy-4 benzolque : $C_7H_7O_2Br$ (XXI). $F = 223^\circ-224^\circ$.

Dans une deuxième expérience, le sel bromo-magnésien, au lieu d'être hydrolysé, a été décomposé par traitement au moyen d'une dissolution de gaz chlorhydrique sec dans l'éther anhydre. On a récupéré intégralement l'acide initial;

b) Passage de l'acide bromo-5 hydroxy-2 benzolque à l'acide bromo-3 hydroxy-4 benzolque. — L'acide bromo-5 hydroxy-2 benzolque : $C_7H_7O_2Br$ (XXII) se prépare aisément par la méthode indiquée par Cahours (13) consistant à bromer directement l'acide salicylique en dissolution dans le sulfure de carbone. Purifié par cristallisation dans l'eau, il se présente sous forme d'aiguilles fondant à $165^\circ-166^\circ$.

Traité dans les mêmes conditions que le précédent, mais par une quantité double de bromure d'éthyl-magnésium, il se transpose quantitativement en acide bromo-3 hydroxy-4 benzolque (XXIII), petites aiguilles (alcool) $F = 157^\circ$ qui a déjà été décrit par divers auteurs (14).

Enfin, comme le précédent également, l'acide bromo-5 salicylique ne subit pas de transposition si la décomposition du sel de bromo-magnésium est effectuée par une solution étherée anhydre de gaz chlorhydrique.

(1) M. PATY, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 8, 1301; thèse sciences, Paris, 1940 p. 105 (2) C. R. 1934, 198, 625. — (3) HUNDMARSH, KNIGHT, ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1917, 111, 941. — (4) M. PATY, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 1, 1600. — (5) PERATONER, *Gazz. chim. Italiana*, 1886, 18, 407; BILLMANN et LUND, *Ann. Chim.*, 1922, 18, 282; MELDRUM et SHAW, *J. Chem. Soc.*, 1923, 123, 1892. — (6) BALLIANO, *Gazz. chim. Ital.*, 1881, 11, 406, indique comme point de fusion $218^\circ,5$. — (7) SHALL et DRALLE, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1884, 17, 2529; CAHOURS, *Ann. chim.* (3), 1845, 14, 497; PERATONER, VITALE, *Gazz. chim. Italiana*, 1898, 88 (1), 217; GATTERMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1899, 88, 1118. — (8) TURSKI et WACLAW IVANOWSKI, *Poln. P.* n° 9355 du 12 mai 1927. *Zentr. Blatt.*, 1929, 11, 2604. — (9) PERATONER, CONDORELLI, *Gchi chim. Italiana*, 1898, 88 (1), 211. — 10 JACOBSEN *Berh. dtsh. chem. Ges.*, 1884, 17, 2375. — (11) CAHOURS, *Ann.*, 1854, 98, 315; GRAEBE et ULMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1896, 89, 825; CLAISEN, *Ann.*, 1919, 418, 87; R. QUELET et J. ALLARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 8, 1794. — (12) R. QUELET, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 542. — (13) *Ann.* 1844, 88, 337; *Ann. Chim. et Phys.*, 1845 (3), 18, 99. — (14) HÄHLE, *D. R. P.*, n° 60.637; ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1902, 81, 1483; COMANDUCCI, MARCELLO, *Gazz. Chim. Italiana*; 1903, 88 (1), 69.

**N°78.—Recherches sur les propriétés des halogénures d'alcyle en solution :
I. Hydrolyse des iodures d'alcyle et réaction avec les sels d'argent;
par E. GAND (4.1.44).**

Afin de déterminer le mécanisme de la réaction entre les iodures d'alcyle et les sels d'argent en solution aqueuse à la température ordinaire, l'auteur a mesuré la vitesse d'hydrolyse de ces esters et celle du nitrate d'éthyle et recherché les effets catalytiques que pourraient avoir les corps présents au cours de la réaction. Il montre qu'on ne peut pas invoquer l'hydrolyse comme cause de cette réaction et que celle-ci n'est pas davantage une réaction d'échange entre l'iodure organique et le sel d'argent, car elle est du premier ordre et les ions de l'eau y participent.

On sait depuis très longtemps que les iodures d'alcyle réagissent à froid sur les sels d'argent. La réaction entre C_2H_5I et NO_3Ag se produit à sec, en solution dans les alcools et divers autres solvants organiques et également en solution aqueuse. Les réactions à sec et en milieu organique ont fait l'objet de différentes recherches, mais la réaction en solution aqueuse a été très peu étudiée, sans doute parce qu'on la considère généralement comme un effet de l'hydrolyse (1). Cette hypothèse n'a cependant jamais été vérifiée et comme les constatations que l'on peut faire en observant le phénomène semblent en contradiction avec elle, j'ai — après A. Tian — entrepris l'étude de cette réaction (2).

Si l'on mélange une solution aqueuse de NO_3Ag et une autre de C_2H_5I pur (3) préparée à l'instant même on constate que le précipité d'iodure d'argent se forme très facilement à la température ordinaire. Il est progressif. Un louche apparaît 10 à 30 secondes après le mélange des deux solutions, selon les concentrations, puis le précipité devient rapidement opaque et prend au bout de quelques minutes

l'aspect de l'iodure d'argent obtenu dans les solutions très étendues des sels métalliques. La réaction est terminée en moins de 3 heures à 18° C.

Les ions iode sont donc libérés à une vitesse relativement grande, apparemment très supérieure à celle de l'hydrolyse normale. Au reste, si l'on verse du NO_3Ag dans une solution de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ vieille de quelques heures ou même de quelques jours, la précipitation de IAg se fait de la même manière qu'avec la solution fraîche. Précipitation et hydrolyse paraissent donc indépendantes.

1. — Afin de fixer le rôle de celle-ci, j'ai déterminé :

1° La vitesse d'hydrolyse des iodures d'alcoyle et des esters nitriques en milieu primitivement neutre à la température ordinaire;

2° Les effets catalytiques qui peuvent modifier cette vitesse au cours de la réaction avec les sels d'argent.

L'hydrolyse des esters haloïdes et nitriques n'a jamais fait l'objet de mesures précises à la température ordinaire. Cependant l'examen de nombreux travaux sur l'hydrolyse en général (4) permet de présumer que celle de ces esters est vraisemblablement une réaction monomoléculaire spontanée, peu influencée par les ions hydrogène ou par les sels qui peuvent être présents, notamment NO_3Ag .

Méthodes employées et résultats. — Par mesure du pH par la méthode des indicateurs colorés et par neutralisation, j'ai déterminé la vitesse d'hydrolyse de CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{I}$ et celle de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ en solution aqueuse primitivement neutre, puis en milieu légèrement acide; de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ dans une solution concentrée de NO_3K et de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ dans une solution concentrée de NO_3Ag ; de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ en présence d'iodure d'argent colloïdal.

a) Mesure du pH. — Les mesures doivent être effectuées sur des solutions préparées au préalable et ne contenant pas d'excès d'ester sinon la coloration des indicateurs est fortement altérée. Les tableaux I et II donnent quelques résultats.

TABLEAU I.

Variation du pH de solutions aqueuses à 15° C ($\pm 0,5$):

	CH_3I 0,04 N	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 0,82 N	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ saturée	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{I}$ saturée	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ saturée
1° pH initial de l'eau.....		7,3			
1/2 heure.....	7,2	7,3	7,3	7,3	7,3
10 heures.....	6,5	7,2	7,2	7,2	7,2
50 —	5,8	6,8	7,0	7,1	7,0
100 —	5,2	6,5	6,8	7,0	6,8
2° pH initial de l'eau.....		5,2			
1/2 heure.....	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
3 heures.....	5,1	5,1	5,1	5,2	5,1
10 —	4,6	4,7	4,8	5,1	5,0
40 —	4,2	4,4	4,7	5,0	4,9

TABLEAU II

Variation du pH de solutions aqueuses contenant un sel neutre et du IAg colloïdal à 15° C ($\pm 0,5$):

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 0,02 N avec NO_3K	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 0,02 N sans NO_3K	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 0,02 N avec IAg col.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 0,02 N sans IAg col.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 0,04 N avec NO_3Ag	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 0,04 N sans NO_3Ag
Avant la dissolution de l'ester	5,8		6,8		5,8	
1/2 heure	5,7	5,8	6,8	6,8	5,8	5,8
10 heures.....	5,4	5,4	6,2	6,7	5,7	5,8
50 —	4,8	4,8	5,8	6,3	5,5	5,5
100 —	4,2	4,2	5,5	6,0	5,2	5,3

b) Mesures acidimétriques. — L'acidité libérée étant très petite, des précautions spéciales sont nécessaires : protection des solutions contre l'air, dosage à la microburette sous vide partiel sans CO_2 , verrerie inattaquable, déduction initiale de l'acidité de l'eau.

De plus, j'ai décelé un phénomène aberrant qui semble permanent : si l'eau utilisée est faiblement acide, la quantité d'alcali nécessaire pour obtenir le virage dans la solution d'ester est, au début, inférieure à celle qui est nécessaire pour obtenir le virage dans l'eau qui a servi à faire la solution. Cependant les mesures de pH ne montrent pas de rétrogradation de l'acidité initiale. Le phénomène persiste si l'on substitue le rouge de crésol à la phthaléine mais disparaît si l'on remplace la potasse caustique par la pipérazine. Le tableau III donne deux exemples.

TABLEAU III.

Accroissement de l'acidité en ions-g d'hydrogène au litre pour des solutions aqueuses à 13° C ($\pm 0,5$ jusqu'à 100 heures, $\pm 1^\circ$ ensuite) (dosage avec potasse et phthaléine):

	C_2H_5I 0,02 N	$C_2H_5NO_2$ 0,03 N
Acidité de l'eau utilisée.....	$1,30 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-4}$
Acidité apparente de la solution aussitôt après la dissolution de l'ester.....	1,21	1,00
Acidité au bout de 1 heure.....	1,21	1,00
— 50 heures.....	1,95	1,26
— 100 —.....	2,81	1,33
— 25 jours.....	5,19	1,40
Acidité que produirait l'hydrolyse totale.....	200,0	300,0

D'autres observations de plus longues durées ont été effectuées sur des solutions de C_2H_5I et de $C_2H_5NO_2$, maintenues entre 15° et 18° C. En 150 jours une solution de C_2H_5I 0,018 N fournit une acidité de 0,010 N; une solution de $C_2H_5NO_2$ 0,012 N une acidité de 0,004 N seulement.

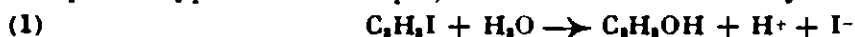
Conclusion. — 1° L'hydrolyse des iodures d'alcoyle et celle du nitrate d'éthyle sont extrêmement lentes à la température ordinaire et peuvent être considérées comme nulles pendant les premières heures;

2° Les effets accélérateurs des ions H^+ et de IAg colloïdal sont négligeables;

3° Le fait que NO_2Ag n'accélère pas l'hydrolyse de $C_2H_5NO_2$, et que NO_2K n'accélère pas celle de C_2H_5I permet d'admettre que l'effet de NO_2Ag en tant que catalyseur de l'hydrolyse des iodures d'alcoyle est nul.

II. — J'ai constaté que la réaction entre C_2H_5I et NO_2Ag en solution aqueuse à la température ordinaire est complète, du 1^{er} ordre et pratiquement terminée en moins de 3 heures. Tout l'iode précipite à l'état de IAg . Il se forme des quantités égales de C_2H_5OH et de NO_2H ; avec un rendement moyen de 90 0/0, le reste de NO_2 et des C_2H_5 se retrouve sous forme de nitrate d'éthyle.

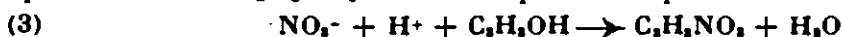
D'après l'hypothèse classique, l'ester serait d'abord hydrolysé



et l'iode précipiterait aussitôt par le nitrate d'argent



1° Ceci expliquerait qualitativement la formation de IAg , C_2H_5OH et NO_2H et s'accorderait avec l'ordre de la réaction — l'eau étant en très grand excès — mais la production de $C_2H_5NO_2$ ne se comprendrait pas car la réaction:



est impossible en présence d'un grand excès d'eau. En tout cas, si elle se faisait, ce serait lentement. Or le nitrate d'éthyle se forme d'abord pour se détruire ensuite progressivement;

2° D'après (1) les concentrations de I^- et de H^+ devraient être constamment égales et, en fin de réaction, égales à la concentration initiale de l'ester. Or la concentration de H^+ est constamment inférieure à celle de I^- et, en fin de réaction, inférieure à la concentration initiale de C_2H_5I ;

3° La réaction étant instantanée, la précipitation de IAg devrait se faire à la vitesse de (1). Or elle est terminée en moins de 3 heures. A ce moment, la concentration des ions I^- libérés par l'hydrolyse est encore pratiquement nulle.

L'hydrolyse n'est donc pour rien dans la réaction ou bien, si elle intervient, c'est selon un mécanisme différent du précédent et qui reste à déterminer;

4° On ne peut pas davantage considérer que la réaction est un échange de I^- et de NO_2^- entre l'ester et le sel d'argent selon l'équation



car elle n'est pas du 2° ordre et la lenteur de l'hydrolyse du nitrate d'éthyle ne permet pas d'expliquer la rapide acidification de la solution. Il y a donc formation directe d'acide et d'alcool et, par conséquent, les ions OH^- et H^+ de l'eau participent au phénomène.

(1) A. TIAN et E. GAND, *C. B.*, 1937, 204, 1811, et E. GAND, *Ann. Fac. des Sc. de Marseille* (2^e série), 1939, 12, 133. — (2) MOUREU, *Notions de Chimie organique*, 6^e édition, Gauthier-Villars, Paris, 1919, p. 188. — (3) E. GAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1943 (5^e série), 10, 465. — (4) BIRON, *Chem. Central Blatt*, 1901, 1, 365. — MULLER et SIGOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, 35, 684. — WIJS, *Z. phys. chem.*, 1893, 12, 514. — KIRRMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, 1934, 1, 247. — OLIVIER et BERGER, *Bec. trav. chim. Pays-Bas*, 1922, 40, 637 et *Bull. Soc. Chim.*, 1923, 34, 426. — KARLSSON, *Z. anorg. chem.*, 1921, 119, 69, et *Bull. Soc. Chim.*, 1921, 32, 1195. — AKERLOZ, *Z. phys. chem.*, 1921, 98, 260 et *Bull. Soc. Chim.*, 1922, 32, 680. — AKERLOZ, *Meddel fr. K. Vetenskapsakademiens Nebelinstitut*, 1922, 4, 40 et *Bull. Soc. Chim.*, 1923, 34, 627.

N° 80. — Sur les γ -glycols acétyléniques (II). Hydratation du butinediol; par Noël LOZAC'H (1.2.44).

L'hydratation du butine diol et de son diacétate est étudiée dans diverses conditions. En plus de la réaction normale d'hydratation, nous avons de nouveau rencontré la formation d'acétate d'acyloïne éthylnique que nous avons déjà signalée dans un précédent mémoire. Nous avons obtenu plusieurs produits peu ou point décrits jusqu'ici.

1° *Hydratation en milieu aqueux.* — Les γ -glycols acétyléniques bisecondaires et bitertiaires en solution aqueuse et en présence de sulfate mercurique s'isomérisent en cétofuranes (1). Nous avons constaté que le butinediol se comporte tout autrement. Il ne se forme pas de dérivé cétofuranique, mais le glycol-cétone normalement attendu. Ce corps est assez fragile, et l'acide sulfurique provenant de l'hydrolyse du sel mercurique détermine une forte polymérisation. Ceci est sans doute dû à la formation transitoire de l'acyloïne éthylnique $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$, provenant de la déshydratation de la butanediol 1.4 one 2 résultant de l'hydratation.

2° *Hydratation en milieu acétique.* — Pour protéger les fonctions alcool, nous avons cherché à hydrater le diacétate de butinediol.

On chauffe à reflux pendant deux heures un mélange d'acide acétique (150 g), d'eau (50 g), d'acétate mercurique (10 g) et de diacétate de butinediol (50 g). Le mélange réactionnel est distillé, d'abord sous la pression ordinaire, pour éliminer l'acide acétique aqueux. On sépare ensuite la fraction qui distille entre 70° et 150° sous 14 mm. Le mercure entraîné est éliminé par filtration. On rectifie alors le filtrat, ce qui permet d'isoler deux fractions principales :

La première est de l'acétate de butène 3 ol 1 one 2, bouillant à 83° sous 14 mm (10 g).

La seconde est du diacétate de butanediol 1.4 one 2, bouillant à 143°-144° sous 14 mm (20 g).

Si l'on traite le butinediol par l'anhydride acétique en présence d'acétate mercurique, en plus des corps indiqués ci-dessus, on obtient aussi du diacétate de butinediol-1.4, bouillant à 126°-127° sous 14 mm.

Dans tous les cas il se forme une notable quantité de polymères.

Acétate de butène-3 ol-1 one-2.

L'étude de ce corps est assez délicate, car il se polymérise rapidement, ce qui n'est pas surprenant si l'on considère son analogie de formule avec l'acroléine. Son indice est :

$$n_D^{15} = 1,4455$$

Le platine d'Adams permet de fixer une molécule d'hydrogène, ce qui donne l'acétate de butanol-1 one-2. On a utilisé comme solvant l'acide acétique.

Acétate de butanol-1 one-2.

$$\text{Eb}_{14} = 79^\circ \quad n_D^{15} = 1,4212$$

Pour déterminer la constitution de ce corps, il fut saponifié, et la butanolone a été oxydée par le tétracétate de plomb en solution benzénique, selon la technique déjà décrite (2).

Il fut obtenu du formol, identifié par son précipité dimédonique fondant à 189° (3). Il n'a pas été observé de dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon de référence de ce même composé dimédonique.

Ceci confirme l'existence du groupe $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}-$ dans la molécule initiale. Le formol provient du tronçon $\text{CH}_3\text{OH}-$. Au reste $-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$, doit correspondre de l'acide propionique, mais nous n'avons pu l'isoler, car il est souillé de plusieurs fois son poids d'acide acétique provenant du tétracétate, et nous ne disposons pas d'assez de produit pour réussir cette séparation assez laborieuse.

Diacétate de butanediol-1.4 one-2.

$$\text{E} = 143^\circ\text{-}144^\circ \text{ sous } 14 \text{ mm} \quad 126^\circ\text{-}128^\circ \text{ sous } 5 \text{ mm} \quad n_D^{15} = 1,4445$$

Ce diester fut saponifié par le méthylate de baryum cinquième normal, en excès (2 fois la quantité nécessaire). Une première fonction se saponifie très vite, pour ainsi dire instantanément à la température ordinaire. La seconde demande plus

Temps.....	5 minutes	15 minutes	2 heures	4 heures	20 heures
O/0 saponifié.....	64	72	80	84	96

Conclusion. — Le butinediol-1.4 et son diester acétique se comportent, quand on cherche à hydrater la triple liaison, tout autrement que leurs homologues supérieurs.

1° En milieu aqueux, il ne se forme pas de composé cétofuranique;

2° En milieu acétique, la formation d'acétate d'acylolne éthylénique est relativement peu importante. Il se forme surtout le diacétate de butanediolone normalement attendu.

(1) DUPONT, *Ann. Chim.* (8), 1913, **80**, 535. — (2) LOZAC'H, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1944, **11**, 416 — (3) VORLANDER, *Z. Anal. Chem.*, 1929, **77**, 247 et 324.

Laboratoire de Chimie de l'E. N. S., Paris.

N° 81. — L'électrochimie des sels complexes de carbénium. IV. Interprétation générale des transformations réversibles des colorants hydroxylés du triphénylméthane; par Paul RUMPF (15.2.44).

De même que l'apparition de la couleur est une conséquence du passage du carbone central à l'état ionogène tricoordonné, les virages sont liés aux changements de valence coordinative des oxygènes phénoliques. Un examen critique de cette hypothèse confirme qu'elle est susceptible de fournir une explication cohérente de l'ensemble des résultats de l'étude spectrographique des dérivés hydroxylés du triphénylméthane.

Grâce à l'emploi des sulfonephthaléines comme indicateurs d'acidité, nous disposons de quelques données numériques précises qui mettent en lumière la mésomérie des ions colorés et qui permettent de prévoir par le calcul l'effet de la dilution sur l'absorption des solutions aqueuses et alcooliques.

Diverses particularités du comportement électrochimique des triarylcabinols hydroxylés en *para*, et notamment la coloration réversible de la phthaléine du phénol en milieu alcalin, doivent être attribuées aux actions intramoléculaires entre groupements ionisés et ionisables. L'étude et l'interprétation de ce phénomène fondamental indiquent une influence prépondérante de l'effet électromère.

Remarque sur les « anomalies de virage » des indicateurs, changements de coordinence par formation de complexes.

Avant d'aborder l'étude électrométrique et conductimétrique directe de dérivés hydroxylés du triphénylméthane, je chercherai surtout, dans cet exposé, à dégager la signification des résultats de travaux sur l'absorption de ces indicateurs colorés. Les importantes recherches expérimentales récemment effectuées par M^{me} Ramart-Lucas (1) sont particulièrement riches en précieux renseignements. Je me propose de montrer que des considérations électrochimiques coordonnent aisément les faits qui ont été découverts lors de la comparaison de multiples spectres visibles et ultraviolets : malgré leur complexité apparente, la plupart de ces faits ont été retrouvés par le calcul, à partir des valeurs des constantes de dissociation de la fonction carbinol et des groupements phénoliques, ce qui confirme le point de vue, déjà ancien, d'après lequel l'apparition de la couleur et les virages sont respectivement liés à l'ionisation du carbone central et à celles des fonctions phénol.

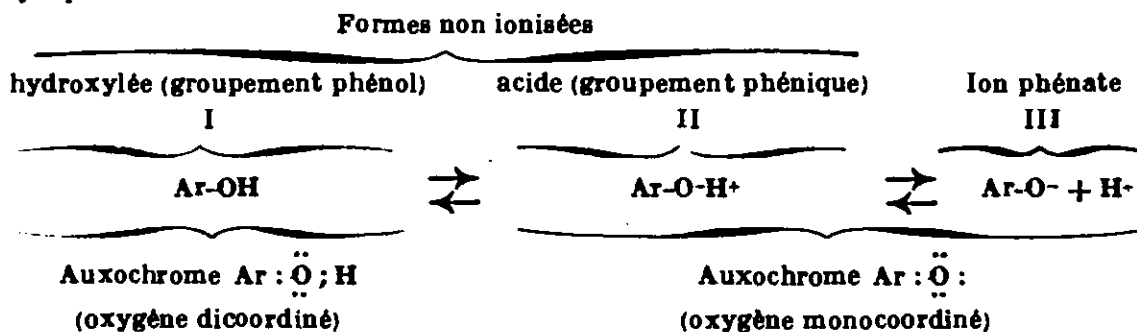
RÉPONSE A QUELQUES OBJECTIONS

Soulignons tout d'abord le peu de fondement des critiques adressées aux idées générales sur lesquelles repose cette application de la théorie électrochimique des sels complexes de carbénium.

1° La plupart des bases hydratées des colorants aminés (fuchsines, rhodamines, acridines...) sont susceptibles d'exister sous une forme qui possède exactement la même absorption que le sel (1, 1, p. 868-869). — J'ai insisté sur ce point dans le mémoire précédent (2, III), à propos du chlorure de tri-biphényl-carbénium : l'existence d'une base forte, à la fois colorée et conductrice comme un sel d'acide fort, beaucoup plus soluble que le carbinol dans les solvants ionisants, a déjà été constatée en 1900 par Hantzsch et Osswald; elle constitue précisément une manifestation du parallélisme entre la couleur et l'état ionogène du carbone central. Il est incontestable que la rosaniline, le carbinol du violet cristallisé sont nettement colorés, dans l'eau ou dans l'alcool pur, lorsque la solution a atteint son état d'équilibre : cette observation prouve que l'isomère de valence à carbone central ionogène, dissocié en milieu neutre comme toute base forte, existe, pour ces colorants polyaminés, en proportion appréciable à côté de la forme incolore dont le carbone central est tétracoordonné. Dire que le pK_x observé pour la base du vert malachite est voisin de 7 revient à exprimer la fait qu'une solution aqueuse, très étendue et exactemen

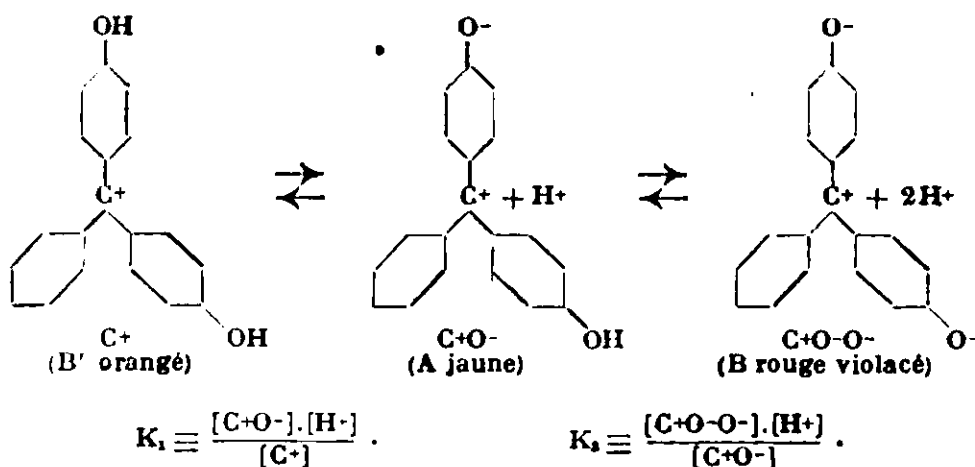
neutralisée, renferme à peu près autant de molécules de carbinol que d'ions carbinium résultant d'une ionisation pratiquement totale de l'électrolyte basique, véritable « sel de l'eau ».

2° Une étude de spectres de diffusion a permis d'observer, à l'état solide, souvent mélangées entre elles, les diverses formes colorées identifiées par leur spectre d'absorption dans les solutions de dérivés hydroxylés du triphénylcarbinol. — Ici non plus, nous n'aurons pas à revenir longuement sur les considérations développées à propos du tri-biphényl-carbinol (2, III). Comme dans le cas du carbone central des sels de carbénium, il y a seulement lieu d'insister sur la distinction fondamentale entre le passage de l'oxygène à l'état ionogène, qui confère le caractère salin à une molécule phénolique, et l'ionisation proprement dite, c'est-à-dire la dissociation électrolytique :



Le premier phénomène constitue, par rapport au second, une condition nécessaire mais non suffisante. C'est lui qui détermine le virage du colorant. On conçoit, en effet, que les spectres de vibration visibles et ultraviolets soient modifiés par cette isomérisation de valence, changement de répartition des densités électroniques et de mobilité des électrons dans le système mésomère global qui résulte de l'enchaînement continu du carbone central et de tous les atomes coordinativement désaturés des noyaux aromatiques et de leurs substituants.

Quant à l'influence de l'ionisation sur la couleur, elle tient simplement à ce que la dissociation électrolytique déplace les équilibres représentés ci-dessus, en faveur de l'auxochrome oxygène monocoordiné. Bien qu'indirecte, cette influence est le plus souvent prépondérante *en solution diluée*, comme dans le cas des carbinols aminés étudiés antérieurement. Rappelons que ce fait d'expérience s'interprète par une faible valeur de la constante (II)/(I), permettant de négliger la concentration de II à côté de celles de I et de III. Dans ces conditions, on peut écrire, pour les solutions de benzaurine par exemple :



On connaît effectivement depuis longtemps (3) (4) (5) (6) trois formes colorées des *p-p'*-dihydroxytriphénylcarbinols (benzaurine et dérivés), transformables réversiblement les unes dans les autres. Leurs conditions d'existence ont été déterminées avec un grand soin par M^{me} Ramart-Lucas (1). Dans un solvant donné, le pourcentage de chaque forme en équilibre est nettement fonction de l'activité des ions hydrogène; il varie un peu avec la température et avec la force ionique du milieu. Ces constatations suggèrent immédiatement que ce sont des phénomènes d'ionisation qui entraînent l'apparition des divers spectres. Il importe de souligner à ce propos les résultats parfaitement cohérents fournis par l'utilisation de ces composés, et notamment des sulfonephthaléines, comme indicateurs colorés de pH; ils illustrent, d'une manière éclatante, le bien-fondé de l'hypothèse électrochimique.

Nous discutons maintenant

sur les conditions obtenues pour K₁ et K₂.

constantes de dissociation des fonctions phénol, en prenant, comme pH de demi-ionisation, les milieux des virages du colorant employé comme indicateur en solution aqueuse diluée. Nous examinerons la signification de ces valeurs du point de vue de l'état réel des systèmes mésomères C^+O^- et C^+O-O^- . Quelles que soient nos conclusions sur l'importance relative d'autres formules limites, les structures représentées ci-dessus devront être considérées comme primordiales, puisque c'est par leur intermédiaire que peuvent s'effectuer les transformations chimiques.

Tous les faits cités par M^{me} Ramart-Lucas s'expliquent sans peine si l'on assimile aux systèmes C^+ , C^+O^- et C^+O-O^- les formes désignées dans ses divers mémoires (1) par B', A et B. Ce résultat expérimental est indépendant de toute hypothèse préalable sur le mécanisme même de l'absorption lumineuse. En particulier, il ne contredit pas l'idée que les changements d'absorption sont peut-être liés à des modifications d'angles valenciels et même à des rapprochements ou écartements de noyaux, favorisés par des attractions ou répulsions entre groupements fonctionnels (7). On aurait affaire à des phénomènes analogues au redressement, dans un même plan, des 3 noyaux aromatiques d'un radical libre du carbone tricoordonné (voir 2, I). La mise en évidence de transformations lentes, nécessitant une certaine énergie d'activation, permettrait de trancher cette question par l'affirmative. Mais de telles modifications spatiales ne concernent qu'indirectement le phénomène électronique de l'absorption lumineuse. Et si elles interviennent, on est en droit d'affirmer qu'elles sont étroitement conditionnées par l'ionisation des groupements fonctionnels.

Il importe de souligner dès maintenant que les recherches spectrographiques n'ont pas toujours pu déceler les 3 formes colorées d'un même dérivé de la benzaurine. Pour la phtaléine du phénol par exemple, une lactone incolore remplace complètement la forme A qui apparaît généralement en milieu neutre; les raisons en ont été brièvement exposées dans un mémoire que j'ai publié au Bulletin en 1935 (8). Pour la tétrabromobenzaurine et pour l'ester éthylique de la tétrabromophénolphtaléine, dans l'eau ou dans l'alcool, on observe, en présence d'un acide fort, le carbinol incolore au lieu de B'. Notre interprétation rend encore compte de ce fait par l'influence de l'ionisation des fonctions phénol sur la basicité du carbone central, comme nous le verrons dans la suite de cet exposé.

Peut-on dire que « si l'on examine la formule de la benzaurine, on constate qu'elle ne laisse prévoir l'existence d'isomères d'aucune sorte » (9)? alors que le passage à l'état ionogène du carbone central, du carbone central et d'une fonction phénol du carbone central et de 2 fonctions phénol permettent précisément d'envisager, pour le *p-p'*-dihydroxytriphenylcarbinol et pour ses dérivés, 3 types d'isomères de valence colorés, en proportions variables avec chaque particularité de la structure moléculaire et avec le pouvoir ionisant du milieu, ses diverses propriétés électrochimiques, notamment son pH . Une quatrième forme S, jaune clair, a été observée par Schwarzenbach (10), dans l'acide sulfurique concentré. Schwarzenbach a montré qu'elle correspond à la formation d'un sel d'oxonium aux dépens d'un groupement phénolique de B'.

Pour un même dérivé, la coexistence des trois formes colorées B', A et B dans une solution aqueuse neutre paraît n'avoir jamais été observée: elle exigerait que les virages, par dissociation des fonctions phénol, s'effectuent tous deux au voisinage du pH 7. L'observation d'une telle coïncidence n'apporterait aucun argument contre les bases de l'interprétation électrochimique. Par contre, le fait que, pour un même composé dihydroxylé, on ne puisse mettre en évidence toutes les formes colorées et incolores, à un même pH arbitrairement choisi, prouve qu'on ne peut nier l'influence déterminante exercée par les phénomènes d'ionisation sur ces transformations réversibles.

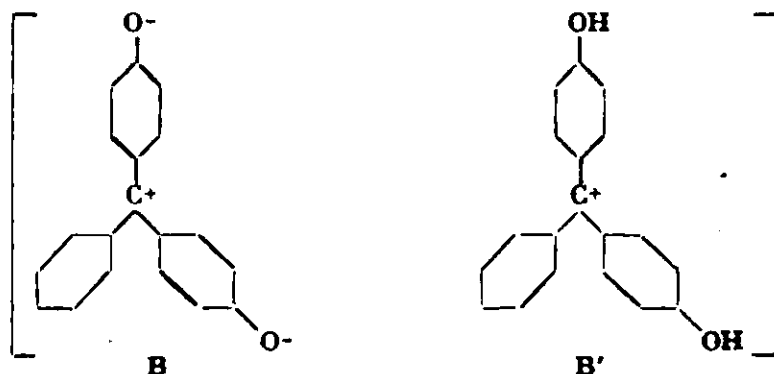
En outre, le triphénylcarbinol monohydroxylé en *para* et son produit de déshydratation, la fuchsoné, ne fournissent pas de spectres du type B: l'apparition de B est donc liée à l'existence de deux fonctions phénol et à leur double ionisation, puisqu'elle a lieu, à partir de A, lorsqu'on élève le pH . On n'a pu obtenir qu'une seule sorte d'ions colorés du triphénylcarbinol non substitué. Et de même, chaque fois que, par éthérisation, on supprime la possibilité du passage d'un oxygène phénolique des colorants à l'état ionogène, on diminue d'une unité le nombre des possibilités de métamorphoses: pas de véritable forme B, pour l'éther méthylique de la benzaurine et pour l'éther éthylique de la tétrabromobenzaurine (voir notamment I, I, p. 878; I, III, p. 932); ni forme B, ni forme A, pour les *p*-méthoxy- et *pp'*-diméthoxy-triphenyl-carbinol.

Telles sont, à vrai dire, les conclusions fondamentales qui se dégagent, une fois de plus, des récentes recherches sur l'absorption de dérivés hydroxylés du triphénylméthane. La constatation de ces faits m'avait conduit à jeter les bases d'une interprétation électrochimique des propriétés des phtaléines et des composés voisins (8). Cette interprétation s'est trouvée conforme aux idées de Wizinger. Elle ne s'oppose pas non plus à la forme donnée, aux conceptions de Baeyer, par

Acree (II) et par l'école américaine moderne d'après laquelle, dans le spectre B, l'oscillation ne concernerait pas un proton, mais le système électronique.

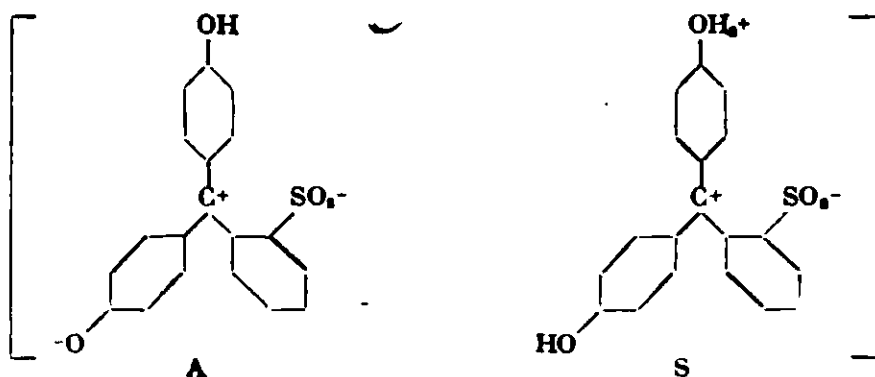
A l'état solide, si la molécule possède un groupement suffisamment électronégatif, l'équilibre est déplacé, en faveur de la forme acide II, pour les hydroxyles phénoliques qui se trouvent situés dans le cristal à proximité de ce groupement (brome radical SO_3^- ou $-\text{CO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$). Il n'est donc pas invraisemblable d'observer, en l'absence d'ionisation proprement dite, le spectre B caractéristique des solutions alcalines.

D'autre part, dans une molécule amphotère aussi complexe que celle de la *p*-hydroxyfuchson, coexistent des groupements acides (capables de libérer un ion hydrogène) et des groupements basiques (pouvant capter cet ion). On peut donc envisager, fixé dans le réseau cristallin, le résultat de véritables phénomènes d'ionisation mutuelle, par transport d'un ion H^+ d'une molécule sur l'autre, avec formation d'agréats neutres tels que :



D'où l'apparition des spectres de l'anion B et du cation B', à côté de celui du dipôle A. Des possibilités analogues sont offertes par la présence de molécules d'eau.

Le phénomène prend encore plus d'importance pour les sulfonephthaléines qui renferment un groupement ionogène supplémentaire :



A une fonction oxonium telle que celle de S doivent correspondre une ou plusieurs bandes non identifiées en solution diluée, alcaline, neutre ou faiblement acide. Des bandes nouvelles ont été effectivement mises en évidence dans quelques spectres de diffusion (voir en particulier le cas de la thymolsulfonephthaléine I, V, p. 287).

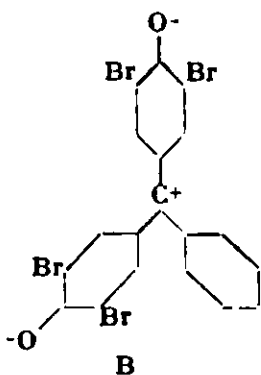
Cette idée d'ionisation mutuelle en solution solide permet aussi de comprendre que des variations de couleur, observées pour les poudres cristallines en fonction des conditions de précipitation, ne seraient pas nécessairement dues à la présence d'impuretés. Une molécule amphotère en cours de transformation entre dans le réseau cristallin et se trouve figée dans son état actuel; sa charge résultante a peu de chances d'être nulle, lorsque la précipitation est rapide et a lieu loin du point isoélectrique. Elle attire alors vers elle des ions complexes de signe opposé qui assurent la neutralité électrique de l'agréat solide, et le cristal se trouve constitué par un mélange de 2 formes au moins. Au contraire, si la précipitation est effectuée très lentement au point isoélectrique, le microcristal peut ne se former qu'à partir des particules qui présentent le minimum de solubilité, c'est-à-dire, le plus souvent, à partir des ions amphotères neutres : le spectre de diffusion présente un système de bandes unique, par exemple celui de A pour la benzaurine, de B' pour la phénol-sulfonephthaléine.

Les considérations précédentes montrent qu'il y a tout lieu de penser que des observations précises, effectuées sur les colorants solides, entreraient dans le cadre de notre interprétation aussi aisément que les résultats de l'étude en solution. y it tout l'intérêt qu'il présenterait : en des spectres de diff

a) en fonction des propriétés diélectriques des cristaux,
 b) en fonction de la présence de traces d'impuretés (très importantes lorsque la plus grande partie de la substance se trouve à l'état de carbinol ou de lactone incolore), et surtout

c) dans leurs rapports avec l'histoire détaillée de la genèse cristalline.

3° Parmi les arguments évoqués contre nos conclusions, le seul qui subsiste en dernier ressort est donc le suivant (1, I, p. 878) : les solutions alcalines et les solutions neutres, aqueuses, de la tétrabromophénolsulfonephthaléine peuvent avoir les mêmes spectres; la tétrabromobenzaurine et l'ester de la tétrabromophénolphthaléine ont la même absorption dans l'alcool et dans HONa alcoolique, et enfin, les diverses variétés des substances étudiées peuvent aussi bien exister en milieu neutre qu'en présence d'acide. Le fait que la tétrabromobenzaurine ait même absorption, dans la soude alcoolique et dans l'alcool légèrement étendu d'eau, signifie que, dans la solution alcoolique neutre, l'état d'ionisation est le même qu'en milieu alcalin. La seule forme colorée présente est donc l'anion C^+O^-



Son existence, en solution hydroalcoolique pure, prouve que la seconde constante de dissociation phénolique est supérieure, dans ce milieu, à 10^{-7} et beaucoup plus forte que la constante correspondante de la benzaurine, ce qui n'a rien de particulièrement surprenant : les phénols dihalogénés en *ortho* sont des acides au moins 1.000 fois plus dissociés que les phénols non substitués de structure identique (12). Nous verrons même plus loin qu'à cause de l'effet électromère, cette constante de dissociation est supérieure à celle de l'acide acétique : une quantité appréciable de l'anion correspondant peut donc subsister en présence de traces d'acide faible. Dans l'alcool aqueux, l'existence de B, à l'exclusion de toute autre forme colorée, tient à ce que la dissociation des deux fonctions phénol augmente considérablement la basicité du carbone central et parvient à compenser l'affaiblissement dû à la présence des 4 bromes. Dans une solution neutre, c'est-à-dire de pH relativement élevé, A qui n'a qu'une seule fonction phénol ionisée, et B' qui n'en possède point, passent au contraire entièrement, en présence d'eau, à l'état de carbinols incolores. Mais un excès d'acide acétique ou de petites quantités d'un acide minéral complètement ionisé font apparaître immédiatement le spectre A : la coloration jaune de C^+O^- est stable en milieu nettement acide.

Comme dans l'acétone, dans l'alcool absolu (solvant moins ionisant que l'eau ou l'alcool dilué, mais où les phénomènes d'alcoolyse interviennent moins que l'hydrolyse dans un solvant aqueux) la coloration bleue n'est plus aussi pure : on observe un mélange des formes A et B, ce qui indique une dissociation incomplète du second groupement phénolique et une plus grande stabilité de A.

Michaelis et Mizutani (13) ont montré effectivement que la constante de dissociation d'une fonction phénol diminue progressivement, entre de larges limites, si on ajoute un alcool à la solution aqueuse. J'ai constaté, par ailleurs, au cours de l'étude électrométrique de colorants (14), que l'alcool augmente considérablement la basicité apparente d'un dérivé du triphénylcarbinol.

Même interprétation dans le cas de l'ester éthylique de la tétrabromophénolphthaléine.

Comme on pouvait s'y attendre, le phénomène n'est pas aussi net pour la tétrabromophénolsulfonephthaléine. Négligeons, en première approximation, l'influence électrochimique intramoléculaire du groupement sulfonique sur les fonctions phénol relativement éloignées. Le bleu de bromophénol doit, dans ces conditions, se comporter, en solution, comme un mélange d'une molécule de tétrabromobenzaurine et d'un équivalent d'acide fort. Les ions H^+ font reculer l'ionisation de C^+O^- qui ne subsiste qu'en solution aqueuse, à côté de C^+O^- ; et ce dernier n'est guère transformé en carbinol, conformément au fait bien connu que les colorants du triphénylméthane, sulfonés en *ortho*, acquièrent une grande résistance vis-à-vis de la décoloration par hydrolyse.

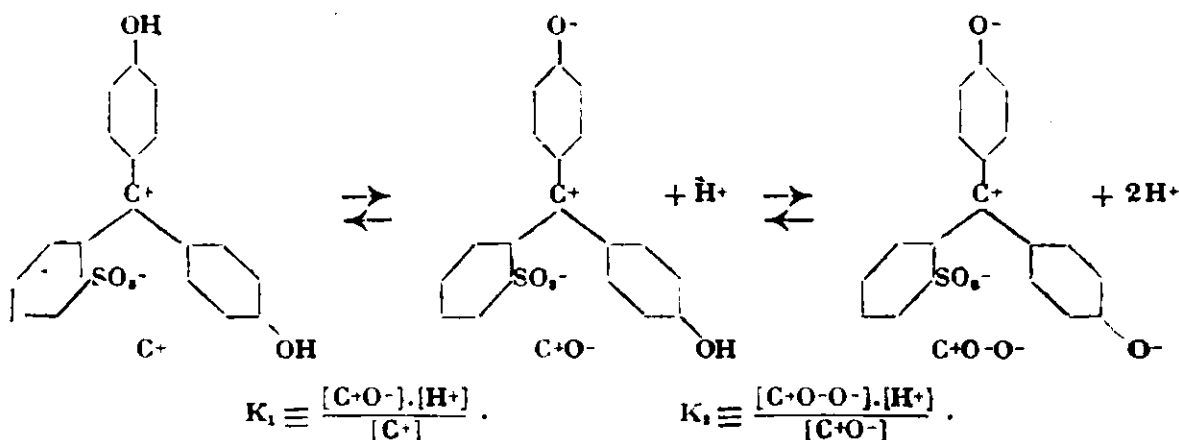
On voit que l'interprétation qualitative des faits observés ne présente pas de difficultés. J'ai cependant choisi à dessein quelques exemples qui étaient ces

constituer des écueils pour la théorie électrochimique. Afin de pouvoir rendre compte de l'influence de la dilution, nous allons maintenant examiner *quantitativement* un cas particulier, celui des sulfonephthaléines. Cette étude nous fournira d'importants renseignements sur la structure des ions colorés et sur le mécanisme de leurs transformations.

LES SULFONEPHTALÉINES. TRANSPOSITION QUINONIQUE OU MÉSOMÉRIE ?

Comme je l'ai fait remarquer en 1935 (8), le remplacement du carboxyle des phthaléines par un groupement sulfonique fortement acide ne permet plus l'existence exclusive de la forme lactonique. Même en solution aqueuse pure, apparaissent les ions amphotères colorés. De plus, en milieu alcalin, le groupement $-SO_3^-$, encombrant et toujours ionisé, écarte les ions hydroxyle, par répulsion électrostatique, et rend très difficile la formation d'une quadrième covalence du carbone central, en d'autres termes, l'apparition du carbinol non ionogène et incolore. Le cas étudié est donc particulièrement simple : dans l'échelle des pH usuels, on observe surtout les changements de couleur liés à l'ionisation des fonctions phénol, éventuellement accompagnée d'une mésomérie des ions complexes.

Conformément à cette interprétation, reprise en 1937 par Schwarzenbach, Brandenberger, Ott et Hagger (6), on a, pour la sulfonephthaléine du phénol, les équilibres suivants :



D'après les ouvrages classiques de Kolthoff et de Clark (20), les virages de cet indicateur ont lieu autour des pH 1,5 et 7,9. Donc $K_1 = 10^{-4,5}$ et $K_2 = 10^{-7,9}$.

On voit immédiatement que K_1 est de beaucoup supérieur à K_2 et que leurs deux valeurs diffèrent considérablement de la constante de dissociation K du phénol non substitué : environ 10^{-10} , d'après Murray et Gordon (12). Soient :

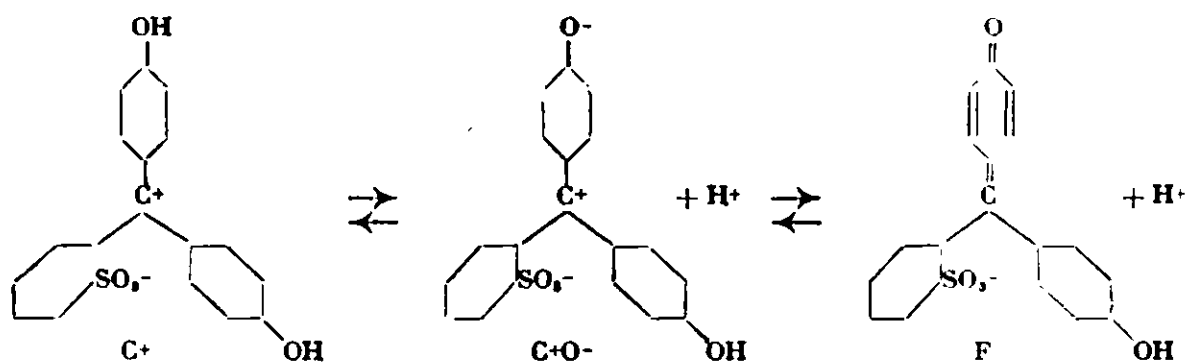
$$10^{D_1} \equiv K_1/K = 10^{+8,5} \text{ et } 10^{D_2} \equiv K_2/K = 10^{+3,1}.$$

Cherchons tout d'abord la signification de D_1 . Il peut être dû, pour une très faible part seulement, au groupement sulfonique fixé sur un autre noyau. En effet, l'étude des acides aminosulfoniques (15) a montré que l'influence acidifiante de ce groupement non énisolable décroît très rapidement en fonction de la distance. La benzaurine non sulfonée possède d'ailleurs, elle aussi, une très grande première constante de dissociation. Comme, d'autre part, les triaryl-méthanés ou -carbinols *p*-hydroxylés ont des constantes de dissociation peu différentes de celle du phénol, nous voyons que l'origine principale de D_1 réside nécessairement dans l'ionisation du carbone central. S'agit-il d'un effet de champ F , répulsion purement électrostatique exercée par la charge positive du carbone central sur le proton du groupement acide phénique ? Comme pour les diacides aliphatiques (16), on devrait avoir dans ce cas, en solution aqueuse :

$D_1 = \frac{3,1 \cdot 10^{-8}}{r}$, r désignant la distance entre ce carbone et l'hydroxyle phénolique. Or, d'après les indications de l'ouvrage de Stuart (17), r est certainement supérieur ici à $4 \cdot 10^{-8}$ cm. On ne peut donc expliquer le facteur D_1 par l'effet de champ, ni *a fortiori* par un effet de polarités alternées, toujours faible.

Il ne reste, dans ces conditions, que deux interprétations plausibles : *transposition* ou *mésomérie*. Et, selon que nous adopterons l'une ou l'autre, 10^{D_1} nous apparaîtra sous l'aspect d'une *constante d'équilibre* ou d'un *effet électromère*.

L'idée d'une simple transposition quinonique, souvent admise, consiste à écrire les équilibres suivants :



et à poser :

$$K_1' \equiv \frac{[\text{C}^+\text{O}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{C}^+]} \neq K.$$

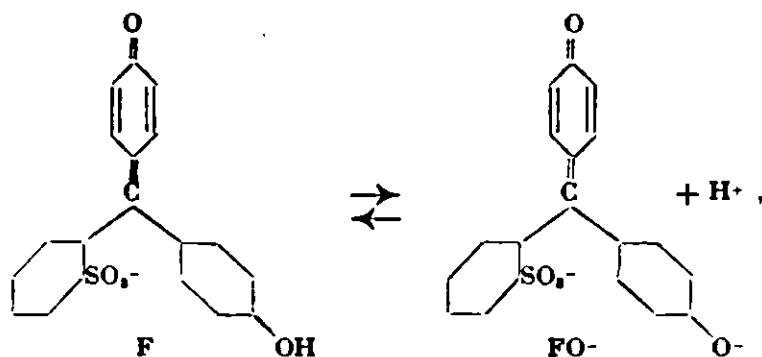
$$T_1 \equiv \frac{[\text{F}]}{[\text{C}^+\text{O}^-]} = 10^{D_1}.$$

On postule que la coloration jaune (spectre A) n'est pas celle de l'ion amphotère C^+O^- , mais celle d'une forme F dite quinonique, seule présente en quantité appréciable. Et on a bien, pour la constante de virage

$$\frac{[\text{F}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{C}^+]},$$

l'expression $K_1' \cdot T_1 = K \cdot 10^{D_1} = K_1$.

Dans ces conditions, on peut penser que K_1 représente la constante de l'équilibre :



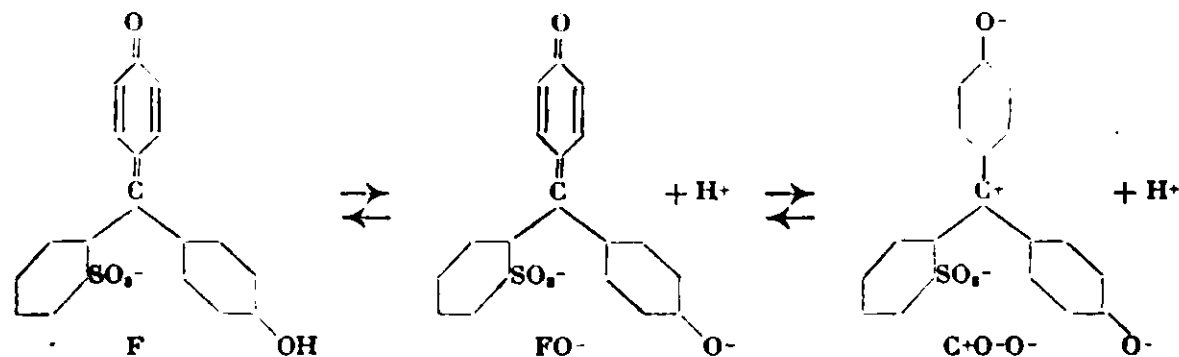
c'est-à-dire :

$$\frac{[\text{FO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{F}]}$$

et que le spectre B est celui de FO^- .

Mais considérons 10^{D_1} . Ce rapport est certes plus petit que 10^{D_1} . Il dépasse cependant de beaucoup encore l'ordre de grandeur des effets A ou F imputables au groupement sulfonique, aux doubles liaisons et au carbonyle quinonique très éloigné : B ne peut être identifié avec FO^- , si l'on se refuse à identifier A avec C^+O^- .

Comme pour D_1 , cherchons à expliquer l'importance de l'exposant D_1 par une nouvelle isomérisation réversible. Une seconde transposition quinonique est irréalisable à partir de la forme F. Certains auteurs ont envisagé le phénomène inverse et ils écrivent :



en posant encore $K_2 \equiv K \cdot 10^{D_1} = K_1' \cdot T_1$. Comme précédemment :

$$K_2' \equiv \frac{[\text{FO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{F}]} \neq K$$

$$\text{et } T_2 \equiv \frac{[\text{C}^+\text{O}-\text{O}^-]}{[\text{FO}^-]} \neq 10^{D_2}$$

Mais on voit immédiatement que, dans ces conditions, pour le passage direct de C^+O^- à C^+O-O^- , simple ionisation d'une fonction phénol,

$$\frac{[C^+O-O^-].[H^+]}{[C^+O^-]} = K.10^{D_1 + D_2}$$

soit environ $10^{+0.6}$. Au lieu d'être inférieure ou égale à la première constante, la seconde constante de dissociation phénolique correspondrait à un électrolyte fort, aussi fort que beaucoup d'acides minéraux, ce qui est évidemment inconcevable.

Donc, si *A* représente la forme *F*, *B* ne peut être ni FO^- ni C^+O-O^- . On ne voit guère, dans l'esprit de la théorie quinonique, quelle autre représentation formelle pourrait être adoptée. Le seul moyen de sortir de cette impasse est de renoncer à expliquer D_1 en identifiant *A* avec la forme *F*.

Comme dans le cas des triarylcannabinols polyaminés (14), l'hypothèse quinonique primitive se montre incapable de rendre compte des valeurs trouvées pour toutes les constantes de dissociation des dérivés de la benzaurine. Mais, d'autre part, attribuer à *A* et *B* de véritables groupements phénate ionisés serait négliger complètement l'existence des facteurs 10^{D_1} et 10^{D_2} . Et, s'il est certain que les structures poly-ioniques permettent seules d'expliquer le mécanisme des transformations réversibles entre *S*, *B'*, *A* et *B*, on ne peut nier que, du moins en ce qui concerne les formes *A* et la fuchsone, une coloration peu profonde, certaines analogies spectrales (9), quelques réactions chimiques et surtout la valeur du diamagnétisme moléculaire (18) sont autant d'arguments en faveur d'une structure du type *F*.

En définitive, l'ensemble des faits actuellement connus déborde les cadres rigides de nos représentations. Nous ne pouvons ni choisir, une fois pour toutes, un type de formules déterminé et rejeter l'autre, ni, comme nous venons de le montrer, accepter l'idée d'un équilibre chimique entre deux formes distinctes.

La notion de *mésomérie* permet d'échapper à cette contradiction. Rappelons qu'elle revient à admettre, pour la répartition des densités électroniques dans l'édifice moléculaire constitué par un enchaînement continu d'atomes coordina-tivement désaturés, un *état intermédiaire* entre ceux qui correspondent aux diverses formules plausibles. Cette conception permet d'expliquer les réactions chimiques en utilisant, dans chaque cas, la représentation opportune, considérée comme une *forme limite de transition*. C'est ainsi que le présent travail a pour but essentiel de montrer l'intérêt présenté par les structures limites amphotères, du point de vue de l'interprétation des transformations réversibles de la benzauriné et de ses dérivés.

Considérons à nouveau un groupement phénolique et le schéma représentatif de sa dissociation en deux étapes. Les deux électrons de la covalence O-H sont libérés par la formation d'une électrovalence, condition préalable à l'ionisation de l'hydrogène : ils peuvent désormais prendre part à des échanges intramoléculaires. Ces échanges subissent l'influence de la charge positive du carbone central dont l'attraction tend à diminuer le déséquilibre dans la répartition des densités d'électrons. Le retour vers la forme hydroxylée doit vaincre l'énergie mise en jeu par ce phénomène. Il exige donc une activité de l'ion hydrogène plus grande que celle qui entraîne le recul d'ionisation d'une fonction phénol normale. La seule origine possible du grand facteur 10^{D_1} est l'existence de cet effet électromère supplémentaire, qui vient s'ajouter à celui du noyau benzénique.

Pour la forme *A*, subsiste un déficit de densité électronique dans la région du carbone central. Écrire la formule quinonique *F* reviendrait à admettre son annulation complète. La mesure de 10^{D_1} indique au contraire qu'un effet électromère, atténué certes, mais encore considérable, agit sur l'ionisation de la seconde fonction phénol.

Les valeurs particulièrement élevées, trouvées expérimentalement pour D_1 et pour D_2 , dans le cas des dérivés de la benzaurine, prouvent l'importance du réarrangement électronique *dans le sens* des structures *F*. Aussi, n'est-il pas particulièrement surprenant que l'étude du diamagnétisme de l'aurine ait confirmé, d'une manière satisfaisante, les prévisions de la formule fuchsone. Mais, si le point de vue que nous venons d'adopter est correct, une méthode physique plus sensible aux modifications de la répartition des charges dans la molécule doit fournir une valeur numérique intermédiaire entre celles qui correspondent aux structures quinonique *F* et dipolaire C^+O^- . C'est précisément ce qu'ont constaté Elliott et Acree (19) en mesurant le moment électrique des benzéines de l' α -naphthol et du thymol, en solution benzénique. Pris isolément, ce résultat a pu être interprété par l'hypothèse d'un mélange en équilibre.

On conçoit enfin que la couleur (c'est-à-dire les spectres de vibrations électroniques des sulfonephthaléines) soit profondément modifiée par le passage d'oxygènes phénoliques à l'état ionogène : le phénomène mis en évidence grâce à l'étude électro-chimique agit autant sur la mobilité des électrons que sur leur répartition moyenne. Rappelons aussi, à ce propos, l'influence bathochrome exercée, sur la position du maximum d'absorption de la fuchsone, par un solvant de constante diélectrique

élevée qui favorise l'ionisation intramoléculaire en diminuant les attractions électrostatiques: l'état mésomère se rapproche de la forme limite dipolaire dans laquelle le caractère auxochrome de l'oxygène est accentué par la présence de 6 électrons disponibles au lieu de 4.

Ainsi, l'étude critique des constantes de dissociation de la phénolsulfonephthaléine corrobore les conclusions tirées d'autres recherches physicochimiques et permet de préciser la structure des ions colorés par la mise en évidence de leur mésomérie.

L'EFFET ÉLECTROMÈRE ET L'AUGMENTATION DE BASICITÉ DU CARBONE CENTRAL PAR IONISATION DES FONCTIONS PHÉNOL.

Nous venons de voir que le passage successif des oxygènes phénoliques à l'état ionogène s'accompagne d'une mésomérie qui augmente la densité des électrons au voisinage du carbone central, qui, en d'autres termes, supprime graduellement les effets de la charge positive de cet atome. On conçoit que, pour les formes mésomères correspondant aux ions C^+O^- et C^+O-O^- , tout comme l'attraction de l'ion H^+ par l'oxygène d'un groupement phénate, l'attraction de l'ion HO^- par le carbénium ait à vaincre l'énergie mise en jeu dans ce phénomène électronique. L'ionisation de la base carbinol sera donc favorisée par celle d'une fonction phénol, au même titre que l'ionisation de cet hydroxyle phénolique l'est par le carbénium en *para*. On peut vérifier, par le calcul, l'égalité de ces effets réciproques.

Le groupement sulfonique des phénolsulfonephthaléines n'intervenant pas dans la démonstration, désignons par N, la molécule de *p-p'*-dihydroxytriphénylcarbinol (benzaurine). Soient K_{O^-} et K_{O-O^-} , les première et deuxième constantes de dissociation phénoliques du carbinol dihydroxylé, O^- et $O-O^-$ étant les anions mono- et divalent correspondants:

$$K_{O^-} \equiv \frac{[O^-].[H^+]}{[N]}, \quad K_{O-O^-} \equiv \frac{[O-O^-].[H^+]}{[O^-]}.$$

Soient de même respectivement:

$$K_{C^+} \equiv \frac{[C^+].[HO^-]}{[N]}, \quad K_{O-C^+} \equiv \frac{[O-C^+].[HO^-]}{[O^-]} \quad \text{et} \quad K_{O-O-C^+} \equiv \frac{[O-O-C^+].[HO^-]}{[O-O^-]},$$

les constantes de dissociation basiques des fonctions carbinol de N, O^- et $O-O^-$.

$$K_{C^+O^-} \equiv \frac{[C^+O^-].[H^+]}{[C^+]} \quad \text{et} \quad K_{C^+O-O^-} \equiv \frac{[C^+O-O^-].[H^+]}{[C^+O^-]}$$

seront enfin les première et deuxième constantes de dissociation phénoliques de l'ion carbénium (B^+), c'est-à-dire les constantes de virages K_1 et K_2 .

Quel que soit l'ordre dans lequel les deux ionisations ont pu s'effectuer, $[O-C^+]$ et $[C^+O^-]$ représentent l'activité du même ion amphotère (forme A). Or

$$[O-C^+] = \frac{K_{O-C^+} \cdot [O^-]}{[HO^-]} = \frac{K_{O-C^+} \cdot K_{O-O^-} \cdot [N]}{[HO^-].[H^+]}; \quad [C^+O^-] = \frac{K_{C^+O^-} \cdot [C^+]}{[H^+]} = \frac{K_{C^+O^-} \cdot K_{C^+} \cdot [N]}{[H^+].[HO^-]}.$$

Donc

$$\frac{K_{O-C^+}}{K_{C^+}} = \frac{K_{C^+O^-}}{K_{O-O^-}}$$

Soit 10^{Δ_1} , la valeur commune de ces deux rapports.

Pour l'activité de la forme B, on a de même les deux expressions:

$$[O-O-C^+] = \frac{K_{O-O-C^+} \cdot [O-O^-]}{[HO^-]} = \frac{K_{O-O-C^+} \cdot K_{O-O^-} \cdot [N]}{[HO^-].[H^+]}$$

$$\text{et} \quad [C^+O-O^-] = \frac{K_{C^+O-O^-} \cdot [C^+O^-]}{[H^+]} = \frac{K_{C^+O-O^-} \cdot K_{C^+O^-} \cdot [N]}{[H^+].[HO^-]}.$$

$$\frac{K_{O-O-C^+}}{K_{O-C^+}} = \frac{K_{C^+O-O^-}}{K_{C^+O^-}}. \quad \text{Soit } 10^{\Delta_2}$$

D'où la proposition fondamentale:

L'ionisation d'une fonction phénol multiplie la constante de dissociation de la fonction carbinol, c'est-à-dire la basicité du carbone central, par un facteur égal à celui par

lequel l'ionisation de la fonction carbinol multiplie la constante de dissociation ~~de~~ de cette même fonction phénol.

L'étude de la phénolsulfonephthaléine nous a donné l'ordre de grandeur de ces facteurs 10^4 qui sont ici considérables, à cause de l'effet électromère : environ $10^{8.5}$ pour la première dissociation phénolique, $10^{3.1}$ pour la seconde. Nous comprenons maintenant pourquoi, *malgré une augmentation progressive de l'acidité du milieu*, l'équilibre entre l'ion coloré et le carbinol se déplace, *par sauts brusques*, en faveur de ce dernier, lorsqu'on passe de $C^+O^-O^-$ (forme B), à C^+O^- (forme A) et à C^+ (forme B'). Des mesures en cours permettront d'évaluer, en fonction de l'acidité et de la nature du solvant, le degré d'hydrolyse des formes colorées en carbinols correspondants, à partir de la basicité de l'une d'entre elles et des pH correspondant aux virages.

Le phénomène est commun à tous les dérivés de la benzaurine, mais plus ou moins apparent selon les valeurs relatives des pH autour desquels ont lieu les ionisations des divers groupements. Un cas particulièrement intéressant est celui de la *phénolphthaléine* : un énorme accroissement de basicité du carbone central résulte de l'ionisation des deux fonctions phénol; il bouleverse l'équilibre entre les isomères de valence, lactone incolore et carboxylate de carbénium coloré. Telle est la raison fondamentale du virage observé en milieu modérément alcalin (8).

La déshydratation du p-hydroxytriphenylcarbinol en fuchsone. — Reprenons les notations adoptées dans le paragraphe précédent. Il n'y a plus ici qu'une seule fonction phénol. L'équilibre, entre la fuchsone jaune et le carbinol phénolique incolore, peut s'écrire :

$$\frac{[O-C^+]}{[N]} = \frac{K_{O-C^+} \cdot K_{O^-}}{[H^+] \cdot [HO^-]} = \frac{K_{C^+} \cdot K_{O^-} \cdot 10^3}{10^{-14} \cdot [H_2O]}, \text{ à } 25^\circ.$$

Cette relation permet en particulier de calculer K_{C^+} à partir de la mesure directe de K_{O^-} et d'une détermination colorimétrique.

LES SULFONEPHTALÉINES. INFLUENCE DE LA DILUTION.

Pour calculer l'effet de la dilution sur l'absorption des solutions de colorants hydroxylés dans un liquide pur (eau ou alcool), il suffit d'explicitier les coefficients d'ionisation α et d'appliquer, aux équilibres de dissociation électrolytique, la loi d'action de masse écrite sous la forme de la loi de dilution d'Ostwald. Dans le cas des sulfonephthaléines, nous avons vu qu'on pouvait, en première approximation, négliger la concentration des formes incolores, carbinols et lactones. D'autre part, la composition du solide, introduit dans le solvant pur, répond à celle du dipôle neutre C^+ .

Considérons tout d'abord l'équilibre entre ce dipôle C^+ (spectre B') et l'anion C^+O^- (spectre A).

Soit

$$\alpha_1 = \frac{(C^+O^-)}{(C^+) + (C^+O^-)}.$$

En désignant par V l'inverse de la normalité, on a immédiatement :

$$\frac{\alpha_1^2}{(1 - \alpha_1)V} = K_1; \quad \alpha_1^2 + VK_1\alpha_1 - VK_1 = 0.$$

La seule racine positive est :

$$\alpha_1 = \frac{-VK_1 + \sqrt{V^2K_1^2 + 4VK_1}}{2}.$$

α_1 augmente avec V. D'où la règle absolument générale :

La dilution favorise la transformation de C^+ en C^+O^- ; elle tend à remplacer le spectre B' par le spectre A. C'est ce qu'ont montré par exemple les études spectrographiques des sulfonephthaléines du phénol, de l'o-crésol et du thymol en milieu alcoolique (1, 1).

On a vu que, pour la sulfonephthaléine du phénol dans l'eau, $K_1 = 10^{-1.5}$.

$\alpha_1 = 1/2$, si $K_1V = 1/2$, c'est-à-dire ici pour V voisin de 15,8 litres. L'ionisation est pratiquement totale aux dilutions usuelles (V compris entre 2.000 et 50.000). On observe seulement le spectre A. Désignons en effet par β_1 , le coefficient de non-ionisation $1 - \alpha_1$ (proportionnel à la concentration de C^+). On a :

$$\frac{(1 - \beta_1)^2}{\beta_1 V} = K_1 \quad \text{et,}$$

omme β , est très petit, nous avons le droit d'écrire : $\beta \approx \frac{1}{K_1 V}$, ce qui montre immédiatement que le pourcentage de molécules neutres varie de 1,5 0/0 pour $V = 2.000$, à 0,06 0/0 pour $V = 50.000$.

Dans l'alcool, par analogie avec la dissociation d'une fonction phénol ordinaire, on pouvait prévoir que la constante d'équilibre K' , serait de 50 à 500 fois plus faible que K_1 (13). D'où l'apparition de B', effectivement observée aux dilutions moyennes.

Considérons maintenant l'équilibre entre, d'une part, l'anion monovalent C^+O^- et l'ion H^+ qui résulte de sa formation aux dépens du dipôle neutre et, d'autre part, l'anion divalent C^+O-O^- et les 2 ions H^+ libérés. Soit :

$$\alpha_2 = (C^+O-O^-) / [(C^+) + (C^+O^-) + (C^+O-O^-)].$$

K_1 , étant toujours beaucoup plus petit que K_2 , nous pouvons négliger (C^+) dans les milieux où se produit l'ionisation de C^+O^- en C^+O-O^- et poser :

$$\alpha_2 \approx \frac{(C^+O-O^-)}{(C^+O^-) + (C^+O-O^-)}$$

(de même que nous avons considéré (C^+O-O^-) comme négligeable lors de l'ionisation de la première fonction phénolique).

On a donc :

$$\frac{\alpha_2(1 + \alpha_2)}{(1 - \alpha_2)V} = K_2,$$

car $(H^+) = 1/V$ (première ionisation, supposée totale) + α_2/V (deuxième ionisation, partielle). D'où :

$$\alpha_2^2 + (1 + K_2 V)\alpha_2 - K_2 V = 0$$

$$\alpha_2 = \frac{-1 - K_2 V + \sqrt{(1 + K_2 V)^2 + 4 K_2 V}}{2}.$$

Par conséquent, $\alpha_2 = 1/2$ si $K_2 V = 3/2$. Et, comme α_1, α_2 augmente toujours avec V : la dilution favorise l'apparition du spectre B aux dépens du spectre A.

Pour la phénolsulfonephthaléine, $K_2 = 10^{-7.9}$ et α_2 serait égal à $1/2$ pour $V = (3/2) \cdot 10^{7.9}$ soit environ 100 millions de litres (si l'on pouvait négliger la dissociation du solvant, qui, en réalité, s'oppose à celle de l'acide faible, par effet tampon, autour du pH 7). Pour les concentrations indiquées ci-dessus, de beaucoup supérieures, cet effet ne joue pas ; α_2 , très petit, est approximativement égal à $K_2 V$. Dans l'eau, à la dilution $N/50.000$, $\alpha_2 \approx 10^{-7.9} \cdot 10^{4.7} = 10^{-3.2}$ soit environ $1/1.600$. On observe le spectre A pratiquement pur. Il en est de même *a fortiori* en solution aqueuse moins étendue ou dans l'alcool.

Mais, comme nous l'avons déjà signalé et expliqué, dans le cas de la tétrabromophénolsulfonephthaléine, la constante K_2 est beaucoup plus élevée, de l'ordre de $10^{-6.1}$ (d'après Clark). Donc $\alpha_2 = 1/2$ si $V = 20.000$ environ, dilution intermédiaire entre celles qui ont été utilisées au cours de l'étude spectrographique (1, I). D'où la coexistence des deux spectres A et B de C^+O^- et C^+O-O^- . Cette influence acidifiante des quatre brômes est compensée, dans l'alcool, par l'affaiblissement de la fonction phénolique, dû au solvant : plus de spectre B.

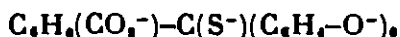
L'exemple de la dibromothymolsulfonephthaléine montre que deux brômes ne suffisent pas, dans ce cas, pour entraîner l'apparition de B, même en solution aqueuse. Toujours d'après Clark, $K_2 = 10^{-7.0}$. A la plus forte dilution étudiée, $V = 50.000$, α_2 atteint à peine $1/200$ et le spectre B n'a pu être observé.

Ainsi, la détermination des pH qui correspondent aux milieux des virages des colorants, en solutions tampon, fournit aisément K_1 et K_2 . A partir de ces seules constantes, la théorie électrochimique permet de retrouver les résultats obtenus au cours des recherches spectrographiques. J'ai l'intention d'effectuer une étude analogue sur la benzaurine et ses dérivés non sulfonés : il n'est plus possible, dans ce cas, de négliger les formes carbinol et on doit aussi tenir compte du fait que la molécule neutre n'est pas C^+ (spectre B'), mais C^+O^- (spectre A).

REMARQUE

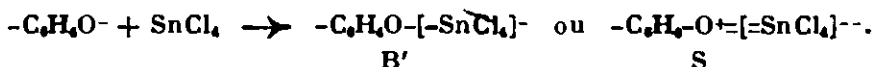
Dans tout ce qui précède, nous avons examiné les transformations réversibles dues au proton H^+ et à l'ion antagoniste HO^- . Mais, comme dans le cas des carbinols non substitués ou aminés, étudié antérieurement (2, III), un déplacement d'équilibre vers les formes incolores peut être accentué par des ions de caractère faiblement électronégatif, autres que l'hydroxyle : $C_2H_5-O^-$, (SO_3^-) .

Lewis (21) a attiré l'attention sur l'exemple suivant : en milieu alcalin, mais des pH nettement moins élevés que ceux où l'on constate la formation de l'anion $C_6H_4(CO_2^-)-C(OH)(C_6H_4-O^-)$, la phthaléine du phénol est décolorée par les sulfures, tout comme la fuchsine l'est en milieu acide par les cyanures ou les bisulfures. L'ion S^{--} « fausse » ainsi le virage de la phthaléine, parce qu'il s'unit au carbone central par une covalence, pour donner le complexe tétracoordiné :



dépourvu d'absorption sélective dans le visible.

De même, l'ion H^+ peut être remplacé, dans son action sur les groupements phénate, par un autre accepteur d'électrons, par exemple par une molécule capable d'immobiliser 2 électrons par covalence, en s'unissant à l'oxygène de l'anion qui devient di- ou tricoordiné. C'est le virage de la fuchsone, observé par Meyer (22) : sous l'influence de certains chlorures métalliques anhydres, le spectre A est remplacé par B'. D'après cet auteur, le tétrachlorure d'étain agit comme l'acide sulfurique concentré, c'est-à-dire comme une forte acidité :



En l'absence de toute intervention d'une molécule étrangère, il n'est pas invraisemblable que, dans un milieu de faible pouvoir ionisant ou à l'état solide, plusieurs molécules d'une forme A s'unissent par un mécanisme analogue, pour donner un polymère du type $Ar-C^+-C_6H_4-[O-C(Ar)-C_6H_4-]_n-O^-$, la première virant du jaune (A) à l'orangé (B'), les autres étant décolorées.

Ainsi s'expliquent quelques « anomalies de virage » d'indicateurs colorés. Ces exemples montrent aussi qu'on ne saurait considérer comme *exclusive* l'influence prépondérante du pH sur les équilibres entre les diverses formes des dérivés hydroxylés du triphénylméthane.

(1) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1941, 8, 865-882 (I); *Ibid.*, 882-891 (II); *Ibid.*, 1942, 9, 928-936 (III); *Ibid.*, 1943, 10, 279-282 (IV); 282-290 (V); 290-299 (VI). — (2) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1944, 11, 284-288 (I); *Ibid.*, 293-299 (II); *Ibid.*, 422-428 (III). — (3) O. DOEBNER, *Ber.*, 1879, 12, 1462-1464. — (4) A. BAEYER, *Ann. Chem.*, 1907, 354, 163-166. — (5) R. MEYER et O. FISCHER, *Ber.*, 1913, 48, 70-84. — (6) G. SCHWARZENBACH, M. BRANDENBERGER, G. H. OTT et O. HAGGER, *Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 490-498. — (7) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *C. R. Paris*, 1939, 208, 1312-1314. — (8) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 882-894. — (9) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *C. R. Paris*, 1943, 217, 24-26; 114-116. — (10) G. SCHWARZENBACH et G. H. OTT, *Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 632; *Z. Elektrochem.*, 1941, 47, 40-52. — (11) S. F. ACREE, *Amer. Chem. J.*, 1908, 89, 528-544. — (12) J. W. MURRAY et N. E. GORDON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 110-111; G. M. BENNETT, G. L. BROOKS et S. GLASSTONE, *J. Chem. Soc.*, 1935, 188, 1821-1826. — (13) L. MICHAELIS et M. MIZUTANI, *Biochem. Z.*, 1924, 147, 7-21; M. MIZUTANI, *Z. phys. Chem.*, 1925, 118, 327-341. — (14) P. RUMPF, *Ann. Chim.* (11), 1935, 8, 410. — (15) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 871-888. — (16) N. BJERRUM, *Z. phys. Chem.*, 1923, 108, 238. — (17) H. A. STUART, *Molekülstruktur*, Berlin, 1934. — (18) P. PASCAL, *Bull. Soc. Chim.*, 1911, 9, 868-873. — (19) M. A. ELLIOTT et S. F. ACREE, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 1939, 28, 675-681. — (20) W. M. CLARK, *The determination of hydrogen ion*. Londres, 1928; J. M. KOLTHOFF, *Säure-Basen-Indikatoren*, Berlin, 1932. — (21) G. N. LEWIS, *J. Franklin Inst.*, 1938, 226, 293-313. — (22) K. H. MEYER, *Ber.*, 1908, 41, 2575.

(Institut de Chimie de Paris.)

N° 82. — Les hydrures de l'acide abiétique; par René LOMBARD (7.12.43).

Dans une précédente communication (1) j'ai exposé quelques résultats relatifs à l'acide abiétique $C_{10}H_{16}O_2$ (I); j'ai notamment indiqué la préparation d'un acide déhydroabiétique $C_{10}H_{14}O_2$ (V) ($[\alpha]_D^{20} = +62^\circ$) dont j'ai démontré la nature partiellement aromatique, et d'un acide dihydroabiétique $C_{10}H_{18}O_2$ ($[\alpha]_D^{20} = +124^\circ$) que j'ai dénommé par la suite β -dihydroabiétique (III). Dans ma thèse (2) j'ai décrit un certain nombre d'hydrures de l'acide abiétique, notamment un acide α -dihydroabiétique lévogyre, un acide β -dihydroabiétique dextrogyre et un acide α -tétrahydroabiétique dextrogyre. Poursuivant l'étude de l'hydrogénation de l'acide abiétique, j'ai obtenu une série de résultats cohérents qui me permettent de présenter maintenant un exposé d'ensemble de cette question.

L'acide abiétique est un corps non saturé; le nombre de ses doubles liaisons a fait, au début du siècle, l'objet de nombreuses discussions; le problème a été résolu par Lévy (3) qui réussit à préparer un dibromhydrate et un acide tétrahydroxyabiétique, montrant ainsi l'existence de deux doubles liaisons. L'hydrogénation de l'acide abiétique n'a jamais fait l'objet d'études systématiques et la littérature comporte peu de travaux sur cette question : Tschugaeff et Teearu (4) opérant dans l'éther en présence de noir de platine ont décrit un acide dihydroabiétique

peu soluble ($F = 240^\circ$) qui me paraît être une impureté : les constantes indiquées sont en effet celles de l'acide dihydro-dextropimarique. Ruzicka et Meyer (5) ont préparé un acide dihydroabiétique ($[\alpha_D] = -12^\circ$; $F = 167^\circ-168^\circ$) en effectuant l'hydrogénation dans l'alcool en présence de noir de platine; en opérant à 80° dans l'acide acétique, ils ont obtenu péniblement un acide tétrahydroabiétique ($[\alpha_D] = +10^\circ$; $F = 158^\circ$ à 165°).

L'acide abiétique dont partaient ces différents auteurs n'était d'ailleurs pas pur, et leurs travaux ne peuvent être retenus qu'à titre d'indication. Une étude systématique de l'hydrogénation de l'acide abiétique m'a donc paru s'imposer : je l'ai entreprise avec un acide abiétique bien défini ($[\alpha_D] = -100^\circ$); je me suis placé dans des conditions variées : gamme de températures allant de 10° à 250° , et de pressions allant de 1 à 250 kg; naturellement, au-dessus de 60° et de 1 kg, j'opérais dans un autoclave à agitation. J'ai essayé les catalyseurs suivants : platine (platine d'Adams), palladium (charbon palladié), nickel (nickel Raney); l'acide acétique, l'alcool absolu, l'oxyde d'éthyle, l'oxyde d'isopropyle, l'acétate d'éthyle ont été employés comme solvants; j'ai également opéré avec l'acide abiétique fondu. J'ai examiné aussi l'hydrogénation de l'acide abiétique à l'état de savon alcalin : difficile à la pression ordinaire, celle-ci peut être effectuée commodément sous pression avec les catalyseurs indiqués; Brus étudiant ce point (6), je n'ai pas poursuivi dans ce sens.

Les résultats ont été différents suivant le catalyseur, son activité, la température, la pression, le solvant, la concentration; l'hydrogénation se fait beaucoup mieux avec des solutions diluées; les concentrations utilisées ont été comprises entre 10 0/0 (solutions diluées) et 50 0/0 (solutions concentrées).

1. — Hydrogénation en présence de platine d'Adams

(0,5 g de catalyseur pour 30 g d'acide abiétique).

L'acide abiétique doit être soigneusement purifié, en particulier exempt d'acide chlorhydrique et de produits d'oxydations, ces derniers ralentissant l'activité du catalyseur. L'emploi de hautes pressions ne modifie pas le résultat obtenu, mais permet une réaction plus rapide, surtout lorsqu'il s'agit d'hydrogéner le savon alcalin; nous verrons qu'avec d'autres catalyseurs, l'influence de la pression est plus sensible; l'hydrogénation est toujours assez lente, demandant généralement plusieurs heures.

L'hydrogénation de l'acide fondu donne des résultats médiocres (fixation insignifiante); l'hydrogénation doit donc obligatoirement être faite dans un solvant : il convient de faire une place spéciale à l'acide acétique qui permet de fixer $2H_2$, à la pression ordinaire, en solution diluée; en général il faut opérer à 60° , mais, dans certains cas, j'ai pu opérer à 15° ; le produit obtenu a un pouvoir rotatoire de $+20^\circ$, fond à 150° , ne donne pas d'ester méthylique cristallisé; je ne saurais dire s'il s'agit d'un produit défini ou d'un mélange. Avec les autres solvants j'ai pu fixer H_2 à la température ordinaire (parfois avec le concours d'un chauffage modéré à 60°); le produit obtenu a un pouvoir rotatoire variant de -30° à -50° ; il contient parfois encore un peu d'acide abiétique que l'on peut éliminer par traitement par l'anhydride maléique à 150° , puis recristallisation dans l'alcool, solvant dans lequel l'acide maléoi-abiétique est très soluble; avec l'alcool absolu, l'hydrogénation est particulièrement sélective et conduit du premier coup à un produit pur; les pouvoirs rotatoires observés en faisant recristalliser un tel produit ont été :

— 30° — 28° — 27° — 27°

Le produit chauffé avec de l'anhydride maléique a généralement subi une légère modification (dont la raison sera expliquée plus loin) et donne un produit de pouvoir rotatoire -10° ; en faisant recristalliser un tel produit, les pouvoirs rotatoires observés ont été les suivants :

— 8° — 16° — 20° — 24° — 25° — 26° — 26°

Les deux séries de cristallisations indiquées conduisent donc au même corps, l'acide α -dihydroabiétique, cristallisé en petits prismes :

$[\alpha_D] = -26^\circ$ $[\alpha_D] = -31^\circ$ $F = 166^\circ$.

Il ne donne pas d'ester méthylique cristallisé, ne donne que très faiblement la réaction de Libermann (différence avec l'acide abiétique).

Analyse :

Calculé pour $C_{20}H_{22}O_2$	C 78,94	H 10,52
Trouvé	C 78,65	H 10,24

Acidimétrie :

Équivalent d'alcali calculé pour $C_{20}H_{30}O_2$: 304 Trouvé 303.

Dans le cas où le catalyseur est peu actif, il faut élever la température pour effectuer l'hydrogénation; les produits d'hydrogénation semblent alors différents: c'est ainsi que le produit obtenu dans les éther-oxydes à 160° a un pouvoir rotatoire sensiblement nul (-4° à $+5^\circ$); c'est visiblement un mélange complexe, complexité révélée par une dispersion rotatoire anormale; le produit obtenu dans l'acétate d'éthyle à 250° a un pouvoir rotatoire de $+93^\circ$; quelques cristallisations amènent son pouvoir rotatoire à la valeur fixe de $+124^\circ$; il s'agit de l'acide β -dihydroabiétique, identique à celui que j'avais décrit dans ma précédente communication; ce corps cristallise en tablettes carrées, ayant un angle tronqué; ces tablettes se réduisent parfois à un triangle isocèle :

$$[\alpha] = +125^\circ \quad [\alpha]_D = +144^\circ \quad F = 177^\circ.$$

Ce corps ne donne pas d'ester méthylique cristallisé, ne donne que très faiblement la réaction de Libermann.

Analyse :

Calculé pour $C_{20}H_{30}O_2$: C 78,94 H 10,52
 Trouvé C 78,79 H 10,93

Acidimétrie :

Équivalent d'alcali calculé pour $C_{20}H_{30}O_2$: 304 Trouvé 304.

L'hydrogénation en présence de platine d'Adams permet donc de fixer deux molécules d'hydrogène par molécule d'acide abiétique, en opérant dans l'acide acétique, et une molécule avec les autres solvants; d'ailleurs, dans le cas où le solvant employé est l'acide acétique, l'hydrogénation se fait en deux temps; l'hydrogénation se ralentit après fixation de la première molécule d'hydrogène; en arrêtant l'hydrogénation à ce stade, on obtient un acide dihydroabiétique. Suivant les conditions expérimentales, j'ai obtenu un gramme d'acides dihydroabiétiques dont les pouvoirs rotatoires sont compris entre -27° et $+125^\circ$; il était naturel de penser que ces produits divers sont des mélanges des formes extrêmes α et β -dihydroabiétiques: j'ai pu vérifier cette hypothèse en appliquant la méthode d'analyse polarimétrique de Darmois; le détail des mesures et des calculs se trouve dans ma thèse (7).

II. — Hydrogénation en présence de charbon palladié

(0,5 g de catalyseur à 10 0/0 de palladium pour 30 g d'acide abiétique).

En ce qui concerne la pureté de l'acide abiétique, il faut prendre les mêmes précautions que dans le cas du platine.

Avec l'acide abiétique fondu, sous 200 kg, l'hydrogénation a lieu dès la température de fusion; elle procède avec une grande vitesse (1/2 heure) et s'arrête avec une netteté remarquable après la fixation de H_2 ; elle conduit à un produit brut fortement dextrogyre ($+50^\circ$ à $+95^\circ$ suivant les conditions expérimentales) qui donne, après quelques cristallisations telles que celles de la série suivante : $+75^\circ + 90^\circ + 102^\circ + 110^\circ + 114^\circ + 120^\circ + 121^\circ + 121^\circ$ un produit de constantes :

$$[\alpha] = +123^\circ \quad F = 175^\circ$$

qui n'est autre que l'acide β -dihydroabiétique. Le produit brut de l'hydrogénation, de pouvoir rotatoire $+50^\circ$, étudié par la méthode de Darmois, apparaît comme étant un mélange des acides α et β -dihydroabiétiques.

L'influence de la pression est extrêmement nette : chauffé à 270° dans une atmosphère d'hydrogène, à la pression ordinaire, en présence de charbon palladié, loin de s'hydrogéner l'acide abiétique perd au contraire une molécule d'hydrogène en donnant l'acide déhydroabiétique (V); l'hydrogénation n'a lieu que si la pression dépasse 100 kg.

Le comportement de l'acide abiétique en présence de charbon palladié présente d'ailleurs d'autres particularités intéressantes; par exemple, Fleck et Palkin (8) ont constaté, en traitant l'acide abiétique par le charbon palladié à la pression ordinaire, à 240°, qu'il se transforme en un mélange d'acide déhydroabiétique et d'acide dihydroabiétique; ils ont pu retirer de ce mélange un acide dihydroabiétique, de pouvoir rotatoire $+108^\circ$, visiblement identique à mon acide β -dihydroabiétique.

Je crois bon de signaler que l'acide β -dihydroabiétique peut être obtenu commodément en hydrogénant la colophane ou le galipot provenant de gomme de in

d'Alep, à l'état fondu; dans les mêmes conditions, la colophane de pin maritime donne un produit hydrogéné d'où j'ai pu retirer l'acide dihydrodextropimarique ($F. = 240^\circ$) très peu soluble dans l'alcool.

En présence de solvants, l'influence de la pression est également très nette: à la pression ordinaire, j'ai obtenu des acides dihydroabiétiques (-27° à $+25^\circ$) mélanges des acides α et β -dihydroabiétiques; sous pression, l'hydrogénation va plus loin; dans les éther-oxydes, j'ai pu fixer $2H_2$; le produit obtenu est dextrogyre ($[\alpha_D] = +75^\circ F = 144^\circ$) mais je ne puis affirmer que ce soit un produit défini; d'ailleurs il est très difficile à purifier, car il contient toujours un peu d'acide dihydroabiétique; comme ce dernier est moins soluble que l'acide tétrahydroabiétique, il ne s'élimine pas par cristallisation.

III. — Hydrogénation en présence de nickel Raney (1,5 g de catalyseur pour 30 g d'acide abiétique).

Il est possible d'hydrogéner sous pression l'acide fondu; il faut opérer à une température assez élevée, de l'ordre de 250° ; la quantité d'hydrogène fixée est $2H_2$, ou même un peu plus; le produit obtenu est une huile qui cristallise très mal, d'où je n'ai pu qu'à grand peine retirer, avec un rendement très faible, une portion cristallisée de pouvoir rotatoire $+47^\circ$; je n'ai pas eu plus de succès en hydrogénant l'abiétate acide de soude, fondu, ou l'abiétate de méthyle; dans ce dernier cas, je n'ai pu faire cristalliser le produit de l'hydrogénation, même après saponification.

Les résultats sont nettement meilleurs en utilisant un solvant: à la pression ordinaire, l'acide abiétique fixe mal l'hydrogène; cependant, avec un catalyseur fraîchement préparé et très actif, il m'a été possible de fixer une molécule d'hydrogène par molécule d'acide abiétique; dans les cas moins favorables, il faut opérer sous pression; l'acide abiétique fixe une molécule d'hydrogène vers 130° dans l'alcool et deux molécules vers 180° dans l'éther.

Dans ce dernier cas (fixation de $2H_2$), le solvant employé étant l'éther, j'obtenais un produit dextrogyre, cristallisé en aiguilles, dont le pouvoir rotatoire ne variait pas sensiblement après recristallisation, auquel j'ai donné le nom d'acide α -tétrahydroabiétique; ses constantes sont:

$$[\alpha_D] = +17^\circ \quad [\alpha_T] = +21^\circ \quad F = 151^\circ.$$

Il donne avec un excellent rendement un ester méthylique cristallisé,

$$[\alpha_D] = +18,5^\circ \quad [\alpha_T] = +21^\circ \quad F = 95^\circ$$

d'où il est possible de régénérer l'acide tétrahydroabiétique très pur; l'acide ainsi purifié ne donne pas de lactone sous l'action de l'acide sulfurique, ce qui le distingue des acides dihydroabiétiques (voir plus bas) et ne donne pas la réaction de Libermann.

Analyse (l'analyse a été faite sur l'ester méthylique):

Calculé pour $C_{22}H_{34}O_4$:	C 78,75	H 11,20
Trouvé	C 78,41	H 11,37

Acidimétrie:

Équivalent d'alcali calculé pour $C_{22}H_{34}O_4$: 306 Trouvé 302.

En opérant dans l'alcool vers 130° , sous pression (ou exceptionnellement à plus basse température, sans pression avec un catalyseur très actif), j'ai fixé une molécule d'hydrogène par molécule d'acide abiétique, obtenant ainsi l'acide α -dihydroabiétique précédemment décrit presque pur: c'est évidemment la façon la plus commode de le préparer.

La présence d'alumine dans le nickel Raney donne des résinates poisseux très gênants, et il y a intérêt à les éviter. Jusqu'à 200° , l'hydrogénation donne des produits cristallisables, mais au-dessus, elle conduit à une résine fluide incristallisable, dont l'équivalent d'alcali a atteint 800 dans l'un de mes essais: il s'est formé des carbures provenant de la décarboxylation de l'acide abiétique; le gaz carbonique libéré a été réduit par l'hydrogène en méthane, ce qui explique son absence dans l'atmosphère de la bombe, et la consommation d'hydrogène supérieure à la théorie; c'est d'ailleurs un fait connu que les métaux catalysent la décarboxylation des acides résiniques. Il est possible qu'il se soit également formé des alcools résiniques.

Divers auteurs ont signalé que des acides dihydroabiétiques, d'ailleurs mal définis, se transforment sous l'action de l'acide sulfurique en une lactone isomère $C_{22}H_{34}O_5$, fondant à 130° (9). Disposant pour la première fois d'acides dihydroabiétiques bien définis, j'ai pensé qu'il serait intéressant d'étudier leur lactonisation.

m'inspirant des méthodes décrites, je dissolvais à la température ordinaire 30 g d'acide dihydroabiétique dans 50 cm³ d'acide sulfurique à 66° Bé, versais immédiatement la masse fluide dans la glace, dissolvais dans l'éther la résine ainsi précipitée; après lavage à l'eau, puis à la potasse 0,25 N, je chassais l'éther, puis faisais cristalliser le produit dans l'alcool.

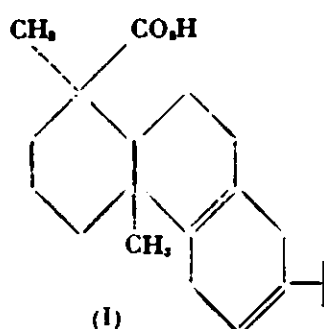
Dans ces conditions, l'acide β -dihydroabiétique me donnait la lactone ($[\alpha]_D = -7^\circ$, $F = 130^\circ$) avec un rendement de 75 0/0, et l'acide α -dihydroabiétique me donnait la même lactone avec un rendement de 25 0/0 seulement; les acides intermédiaires me donnaient cette lactone avec des rendements compris entre 75 0/0 et 25 0/0.

J'ai dès lors supposé que l'acide β -dihydroabiétique se transforme seul directement en lactone, l'acide α se transformant préalablement en acide β avant de donner la lactone; dans cet ordre d'idées, j'ai cherché à transformer l'acide α en acide β sous l'influence des acides dilués qui sont les meilleurs agents d'isomérisation des acides résiniques: une solution de 5 g d'acide α -dihydroabiétique dans 250 cm³ d'alcool a été additionnée de 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 22° Bé, et maintenue à une température constante; son pouvoir rotatoire est observé en fonction du temps; il varie comme l'indique le tableau suivant:

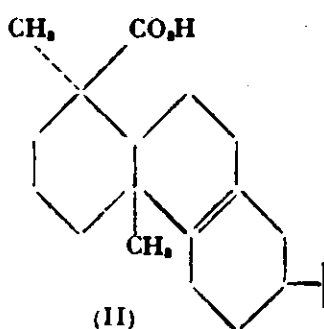
Température 15°		Température 80°	
Temps	Pouvoir rotatoire	Temps	Pouvoir rotatoire
0.....	-26°	0.....	-26°
45 minutes.....	-18°	1 heure.....	-12°5
1 h. 30.....	-4°	2 heures.....	-2°5
24 heures.....	0	5 —.....	+9°5
48 —.....	+5°	9 —.....	+27°5
220 —.....	+19°	12 —.....	+40°
300 —.....	+19°	28 —.....	+40°

Dans d'autres expériences, je suis arrivé à +75°; en soumettant le produit obtenu à une série de cristallisations, dont voici la marche: +40° +56°5 +65°5 +77°5 +98°5 +111° +119°5 +122°5 +123° +123°, je suis arrivé à isoler l'acide β -dihydroabiétique.

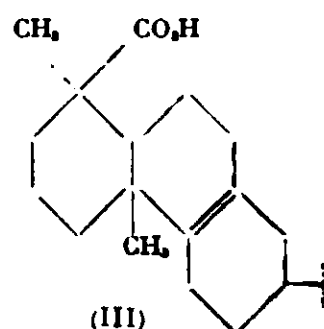
L'acide α -dihydroabiétique se transforme donc en acide β -dihydroabiétique. Cette transformation se produit spontanément sous l'action du temps; elle est favorisée par l'action de la chaleur et des acides dilués.



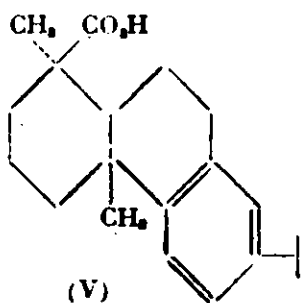
(I)
Acide abiétique



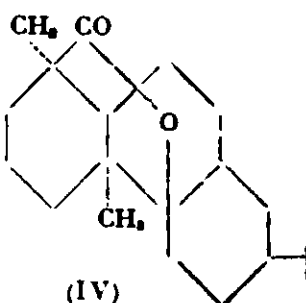
(II)
Acide α -dihydroabiétique



(III)
Acide β -dihydroabiétique



(V)
Acide déhydroabiétique



(IV)
Lactone

Par contre, l'acide β ne subit pas de transformation sous l'action des acides dilués; les acides concentrés le lactonisent.

En admettant pour l'acide abiétique la formule I que je justifierai dans une prochaine communication, j'ai été conduit à admettre que les acides α -dihydroabiétique (II) et β -dihydroabiétique (III) sont des isomères stéréochimiques dans lesquels le groupe isopropyle occupe la position *cis* ou *trans*. La lactone aurait la formule IV.

Conclusions. — J'ai montré que les acides dihydroabiétiques, apparemment très divers, obtenus dans des conditions variées, sont des mélanges de deux corps

définis, l'acide α -dihydroabiétique et l'acide β -dihydroabiétique; l'acide α est d'ailleurs susceptible de se transformer en acide β , ce qui explique la formation aisée de mélanges de ces deux corps.

Les acides tétrahydroabiétiques sont beaucoup plus nombreux; l'étude stéréochimique de l'acide abiétique fait d'ailleurs prévoir cette complexité: un seul de ces acides, parmi ceux que j'ai préparés, est un corps bien défini; je lui ai donné le nom d'acide α -tétrahydroabiétique; j'ai pu le purifier en passant par son ester méthylique cristallisé; quant aux autres acides tétrahydroabiétiques, ils ont été rebelles à mes tentatives de séparation.

(1) LOMBARD, *Bull. Soc. Chim.* 1942, 69 833. — (2) LOMBARD, *Thèse*, Paris, 1943, p. 29 et suiv. — (3) LÉVY, *Ber.*, 1907, 40, 3658; *Ber.*, 1909, 42, 4305. — (4) TSCHUGASOFF et TEBARU, *Ber.*, 1913, 46, 1679. — (5) RUZICKA et MEYER, *Helv.* 1922, 5 315. — (6) BRUS, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 64, 780. — (7) LOMBARD, *Thèse*, Paris, 1943, p. 30.

N° 83. — Synthèse directe d'esters benzoylbenzoïques par réaction de Friedel et Crafts, par MM. Charles DUFRAISSE et André ALLAIS (3.1.44).

La condensation du chlorure méthylester phthalique sur un aryle donne directement l'ester méthylique de l'acide benzoyl-O-benzoïque correspondant. Cette méthode est proposée comme variante souvent avantageuse pour passer de l'acide phthalique aux anthraquinones. On a insisté sur quelques détails opératoires de la réaction de Friedel et Crafts.

Les méthodes connues pour créer l'enchaînement benzoylbenzoïque aboutissent toutes à l'acide libre. Nous nous sommes préoccupés d'obtenir directement les esters par condensation de Friedel-Crafts avec les chlorures-esters phthaliques:



Nous nous proposons par là, moins de préparer les esters pour eux-mêmes, que d'améliorer la condensation phthalique ordinaire et d'éviter plusieurs de ses défauts, dont les inconvénients nous étaient apparus au cours de nos synthèses dans la série anthracénique. Notre réaction présente les avantages principaux suivants, dus à la réactivité de la fonction chlorure d'acide: rapidité, elle est terminée en moins de 2 heures; netteté, l'attaque des aryles étant devenue plus franche; opération à froid (*) ou à température inférieure à 50°; séparation du produit sous forme neutre. Il en résulte les progrès suivants: gain de temps parfois considérable; obtention de corps inaccessibles aux autres méthodes; suppression ou forte réduction des effets secondaires du chlorure d'aluminium sur les réactifs ou le produit formé; séparation facile et intégrale de l'acide phthalique résiduel et de l'alumine, deux réactifs particulièrement gênants pour les cyclisations ultérieures en anthraquinones, comme nous en avons connu le désagrément par exemple dans les condensations avec le vétratol. En outre, il faut remarquer qu'en ce qui concerne la méthode à l'anhydride, si l'on écarte la technique de Lin Che Kin (1), dont la durée est le gros inconvénient, les publications antérieures ne spécifient pas, bien souvent, les rendements obtenus (2) (3). Quelquefois, des chiffres sont donnés, mais n'ont pu être retrouvés par d'autres chercheurs. Par exemple, Lagodzinsky (4) aurait condensé l'anhydride phthalique sur le vétratol avec un rendement de 50 0/0. Or, E. de Barry-Barnett, N. F. Goodway et L. H. W. Savage (5) ont annoncé que la même opération ne leur donnait que 9 à 12 0/0 d'acide. En général, il a été reconnu que les rendements étaient faibles (29 0/0 au maximum selon Nourrisson (6) pour la condensation avec l'anisol). Au contraire, notre réaction donne des rendements ne baissant guère au-dessous de 50 0/0, atteignant souvent 70 0/0 (notamment avec l'anisol) et s'élevant même, dans les conditions favorables, au voisinage de 90 0/0.

L'opération consiste en principe à traiter par SOCl_2 un ester phthalique acide; on chasse sous vide à froid l'excédent du réactif et l'on traite le résidu brut par le corps arylé, en présence de chlorure d'aluminium récemment sublimé. Voici quelques observations à ce sujet. Zelinsky n'avait pas réussi à isoler le chlorure ester éthylique (7). Nous n'avons pas eu plus de succès dans nos divers essais. Les tentatives de séparation du dérivé méthylique, par cristallisation à basse température ou par distillation sous 3 mm, ont échoué; le corps est instable à chaud et se scinde, comme on l'avait constaté avant nous (8), en anhydride phthalique et chlorure de méthyle. Dans l'espoir d'une cristallisation plus facile, on a songé à remplacer l'alcool méthylique par des molécules plus lourdes. Malheureusement les phthalates acides sont parfois difficiles à obtenir à l'état cristallisé; de plus, ils

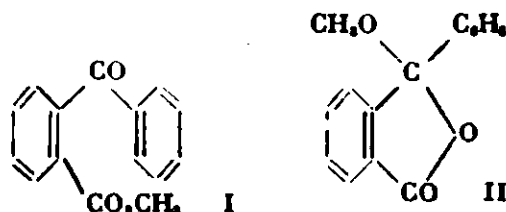
(*) Un récent travail de Lin Che Kin décrit une intéressante technique de condensation à froid, de l'anhydride phthalique (1). L'auteur opère à la glacière, mais la réaction dure

sont déjà eux-mêmes assez peu stables. C'est ainsi que nous avons renoncé au cyclohexanol. Avec l'isobornéol, au contraire, l'ester se forme bien et se purifie de même, mais l'action de SOCl_2 à froid ne donne que de l'anhydride phtalique et du chlorure d'isobornyle. Nous nous en sommes alors tenus à l'ester méthylque, renonçant par là à isoler le chlorure ester; ce qui n'a pas empêché, comme on l'a vu plus haut, d'obtenir des rendements souvent élevés dans la condensation ultérieure.

Le phosgène, essayé à la place de chlorure de thionyle (9), n'est pas assez actif pour des opérations à froid.

Un point très important pour la réussite de la réaction est la qualité du chlorure d'aluminium. La présence d'alumine, due à une hydrolyse partielle, est certainement nocive et l'on se trouve bien de sublimer le sel peu avant l'emploi. Des observations du même genre avaient déjà été faites, notamment par Nenitzescu et Cantuniari (10), ainsi que par Biltz et Edlefsen (11). Plus grave est la présence de fer. On a déjà signalé plusieurs fois l'importance de cette impureté sur la réaction de Friedel et Crafts, avec d'ailleurs des avis parfois opposés sur le sens de son influence (12) (13) (14) (15) (16) (17). Dans le cas présent, une teneur en fer supérieure à 0,5 0/0 est désavantageuse pour le rendement et pour la pureté du produit. Il semble néanmoins qu'un peu de fer soit utile, comme l'ont montré des opérations avec un sel que nous avons préparé à partir d'aluminium pur (*). Ce sel contenait encore une trace de fer, de l'ordre de 0,01 0/0, mais il a donné des résultats un peu moins bons que des échantillons titrant de 0,05 à 0,1 0/0. Il paraît donc y avoir un optimum de teneur en fer; peut-être cet optimum varie-t-il avec les réactifs à condenser, mais nous ne l'avons pas recherché. Un chlorure d'aluminium à faible teneur en fer peut s'obtenir facilement à partir du produit commercial en choisissant des larmes peu colorées; il est toujours prudent, malgré tout, d'effectuer un titrage. Nous avons constaté enfin que le chlorure répondant aux deux exigences précédentes améliorerait considérablement les condensations ordinaires avec l'anhydride phtalique, au point de donner parfois la réaction à froid, comme avec le chlorure ester. Ainsi en est-il pour la condensation avec le *p*-xylène (travail en cours). Ainsi également s'explique la présence fréquente dans notre réaction d'acide benzoylbenzoïque libre, à côté de son ester; cet acide provient sans doute d'une condensation d'anhydride phtalique résultant d'une scission partielle du chlorure ester.

On sait qu'aux esters benzoylbenzoïques correspondent deux formes isomères: a forme normale ou cétonique, I, et la pseudo-forme ou forme lactonique, II.



En général c'est la forme normale qui s'obtient le plus facilement. La pseudo-forme, plus labile, ne se produit que dans des réactions particulières (18) (19) (20). L'exemple de l'ester benzoylbenzoïque simple, pour lequel les deux isomères ont été décrits et ont des points de fusion nettement différents [forme normale $F = 52^\circ$ (20) (21) (22), pseudo-forme $F = 80^\circ$ - 81° (18) (20)], nous a montré que nous obtenions le produit normal. Ce résultat attendu nous a conduit à conclure à la structure cétonique pour tous les composés nouveaux.

Signalons enfin que la condensation n'a pas pu être obtenue avec l'acétanilide, l'acétyl-*p*-anisidine (23) et le *p*-dichlorobenzène. Par contre, d'autres condensations similaires ont été réussies par la suite, lors de travaux en cours, et seront citées en leur temps.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Chlorure-ester phtalique. — Comme H. Meyer l'avait déjà montré (8) on peut préparer ce composé assez facilement, par l'action du SOCl_2 sur le phtalate acide de méthyle (ce dernier s'obtenant par ailleurs sans aucune difficulté, avec un rendement à peu près intégral à partir d'anhydride phtalique et d'alcool méthylque absolu). Il faut signaler cependant qu'en raison de l'instabilité du produit

(*) Aluminium à 99,99 0/0 fourni par la Société « l'Aluminium français », à qui nous adressons nos remerciements.

A ce degré de pureté, le métal n'est plus que très difficilement attaqué par le chlore: il faut chauffer fort et la réaction est lente. La minime impureté que contient ce métal paraît être surtout du fer, environ 0,01 0/0 d'après nos titrages.

Il est bon d'opérer assez vite et à une température relativement basse (20 minutes à 45°-50°). D'autre part le succès de la condensation ultérieure demande un certain nombre de précautions. En particulier, une amélioration sensible des résultats a été obtenue par l'emploi de SOCl_2 redistillé sur huile de lin et parfaitement incolore. Surtout, il faut veiller à chasser complètement l'excès de SOCl_2 , et pour cela, terminer par une élimination sous vide.

La technique est la suivante : dans un ballon de 50 cm³ avec réfrigérant intérieur, on place 1 g de phthalate acide de méthyle et 1,5 g de SOCl_2 . On chauffe à 45°-50° durant 20 minutes. Le solide se dissout rapidement avec dégagement de SO_2 + ClH et laisse un liquide incolore. Après refroidissement, on fait agir le vide 5 à 6 minutes. Il reste alors au fond du ballon un peu d'huile formée surtout du chlorure d'acide et qui doit être utilisée immédiatement.

Condensation du chlorure-ester phthalique. — Cette réaction a donné lieu à des recherches nombreuses sur des produits variés. C'est ainsi que nous avons pu faire un assez grand nombre d'observations qui nous ont conduits peu à peu à améliorer considérablement les résultats de nos premiers essais. Il convient surtout de remarquer les différents points suivants : la fragilité du chlorure-ester rendait indispensable de se placer dans des conditions suffisamment douces, c'est pourquoi il est apparu préférable d'opérer au voisinage de la température ordinaire (maximum 45°-50°), ce qu'autorise très bien la grande réactivité du groupe $-\text{CO}-\text{Cl}$. Après avoir essayé les divers solvants préconisés pour la condensation ordinaire avec l'anhydride phthalique : sulfure de carbone, tétrachloréthane, nitrobenzène, ainsi que l'orthodichlorobenzène, nous avons adopté le plus souvent le CS_2 qui présente sur les deux autres de grands avantages, en particulier celui de pouvoir être séparé très facilement, et, au besoin de modérer la température grâce à son bas point d'ébullition. Il est pourtant plus avantageux parfois d'utiliser comme solvant le réactif à condenser lui-même (cas du benzène, du paraxylène, du parachloranisole). On l'utilise alors en grand excès (par exemple 10 à 15 fois la quantité théorique) mais il est facilement récupéré à l'état pur au cours de l'entraînement à la vapeur qui termine l'opération.

En ce qui concerne le catalyseur :

1° Le rendement augmente avec la quantité de Cl_2Al mis en œuvre, jusqu'à environ 2 molécules par molécule de phthalate acide de méthyle. Au delà, un excès n'apporte plus d'amélioration, mais n'a pas d'inconvénient. En général, nous avons utilisé 2 mol 1/2 à 3 molécules. Le fait avait déjà été reconnu par plusieurs auteurs, mais seulement pour la condensation des anhydrides et on l'expliquait généralement par la formation de composés d'addition avec le Cl_2Al . Au contraire, on admettait en général que la réaction avec les chlorures d'acides, considérée comme plus nettement catalytique, ne nécessitait qu'une molécule, ou même moins, de Cl_2Al (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30).

2° Le chlorure d'aluminium doit être récemment sublimé; quoique cette opération soit très simple, de brèves indications sur la technique ne seront pas jugées superflues.

On utilise un tube de pyrex de 25 cm de longueur et de 25 mm de diamètre environ incliné à 45° dans une pince à frottement doux. On munit l'extrémité supérieure d'une garde à Cl_2Ca , et on engage dans la partie inférieure le col sans rebord d'un ballon en pyrex de 50 cm³; le joint est assuré par un manchon de ficelle d'amiante enroulée autour du col de manière à faire un léger serrage dans le tube. Après avoir introduit le sel dans le ballon on chauffe directement à la flamme en faisant tourner lentement l'appareil autour de son axe. Le Cl_2Al vient se condenser en une croûte cylindrique à l'intérieur du tube d'où il peut être ensuite facilement détaché avec une spatule en nickel. On sublime ainsi 30 à 40 g par opération; un dispositif de plus grandes dimensions permettrait naturellement d'opérer sur une plus grande quantité de matière avec la même facilité :

3° Enfin la teneur en fer a son importance, et il paraît y avoir un optimum situé entre 0,01 0/0 et 0,5 0/0. Nous avons vérifié ce point en dosant systématiquement le fer dans différents échantillons par une méthode simple et rapide de dosage colorimétrique, utilisant la coloration rouge très sensible que donnent les ions Fe^{+++} avec les solutions de sulfocyanures alcalins, en milieu de $\text{pH} < 5$. Il suffit d'établir extemporanément une échelle de teintes avec de l'alun de fer et d'ammonium et de procéder par comparaison. Rappelons qu'un chlorure d'aluminium à faible teneur en fer s'obtient sans peine en choisissant les larmes les moins colorées du produit commercial.

Exemple de condensation.

Condensation du chlorure-ester phthalique avec l'anisol. — Un ballon à 3 tubulures de 200 cc, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur est plongé dans un bain d'eau à la température ordinaire. On y place 1 g d'anisol et le chlorure d'acide phthalique (1,5 g) et on chauffe à 45°-50° pendant 20 minutes. On laisse refroidir et on fait agir le vide 5 à 6 minutes. Il reste alors au fond du ballon un peu d'huile formée surtout du chlorure d'acide et qui doit être utilisée immédiatement.

Après addition de 10 cm³ de CS₂, on met l'agitateur en marche et l'on introduit peu à peu en 30 minutes 2 g de Cl₂Al, pulvérisé; la poudre s'agglomère en une pâte qui devient assez dure. Une heure après l'addition complète du Cl₂Al, on décompose par la glace et l'acide chlorhydrique. Il se sépare un peu de produit solide que l'on recueille par essorage. La liqueur lavée à l'eau et au CO₂Na₂ est privée de CS₂ par distillation, puis d'anisole par entraînement à la vapeur. Le résidu est formé d'ester benzoylbenzoïque presque pur (F = 77°-79°). Rendement : 1,125 g, soit 75 0/0 par rapport au phthalate acide de méthyle. Une simple purification en alcool méthylique avec passage au noir carboraffin donne environ 90 0/0 de produit pur fondant à 81-82°. Rendement global voisin de 70 0/0.

Ester méthylique de l'acide benzoyl-2-benzoïque (C₁₇H₁₄O₂) (Condensation sur le benzène). — Ce composé s'obtient avec un rendement de 70 0/0 en effectuant la réaction sans CS₂, le benzène jouant le rôle de solvant. Il a été identifié par son point de fusion = 51-52° [en accord avec Plascuda (21), Egerer et Meyer (20), Auwers et Heinze (22)], ainsi que par l'épreuve du mélange avec le produit obtenu par estérification de l'acide-*o*-benzoylbenzoïque.

Ester méthylique de l'acide diméthyl-2'-5'-benzoyl-2-benzoïque (C₁₇H₁₆O₂) (Condensation sur le *p*-xylène). — Là également la réaction se fait dans le *p*-xylène seul, dont l'excès est récupéré par l'entraînement à la vapeur. La pureté de l'hydrocarbure est à surveiller (purification par cristallisation). Par contre, les meilleurs rendements (90 0/0) ont été enregistrés avec du Cl₂Al relativement riche en fer (0,5 à 1 0/0). Le rendement moyen obtenu est de 65 0/0, F. 69-70°; Eb : 160-164° sous 2,5/10 mm (composé non décrit). Ce produit a été facilement identifié par saponification en acide diméthyl-2'-5'-benzoyl-2 benzoïque (épreuve du mélange avec un acide fondant à 145-146°) et par cyclisation en diméthyl-1.4-anthraquinone (travail en cours).

Ester méthylique de l'acide méthoxy-4' benzoyl-2 benzoïque (C₁₇H₁₄O₃) (Condensation avec l'anisole décrite ci-dessus). Rendement : 70 0/0; F = 81°-82° (82° d'après Lin Che Kin (1) et d'autres auteurs).

Ester méthylique de l'acide diméthoxy-3'-4'-benzoyl-2-benzoïque (C₁₇H₁₆O₃) (Condensation avec le véralol). — Ce composé s'obtient avec un rendement de 65 0/0. F = 106-107° (non décrit). Il a été identifié par saponification en acide diméthoxy-3'-4'-benzoyl-2 benzoïque (épreuve du mélange avec un acide de fusion inst. 237-238°).

Ester méthylique de l'acide diméthoxy-2'-4'-benzoyl-2 benzoïque (C₁₇H₁₆O₃) (Condensation avec la diméthylrésorcine). — Ici, le produit brut est souvent imprégné d'un peu de résine jaune, mais il suffit d'un lavage à l'éther pour l'en priver. Rendement : 65 0/0. Le point de fusion = 96-97°, quoiqu'il soit un peu inférieur à ceux qu'ont indiqués Tambor (31) (F = 100°), ainsi que Orndorff et Kline (32) (F = 98-99°), ne laisse aucun doute sur l'identité du produit. Pour plus de sûreté néanmoins nous avons fait une analyse :

Théorie : C 67,98 0/0, H 5,37 0/0; trouvé : C 67,50 et H 5,31.

Ester méthylique de l'acide diméthoxy-2'-5'-benzoyl-2-benzoïque (C₁₇H₁₆O₃) (Condensation avec la diméthylhydroquinone). — Il convient de veiller spécialement à la faible teneur en fer du catalyseur. Malgré tout, la récolte est restée plus faible que dans les exemples précédents, et ne s'est élevée qu'à 55 0/0. Toutefois, si l'on tient compte de la récupération de la diméthylhydroquinone, le rendement par rapport à cette dernière atteint 90 0/0. F. 85-86° (composé non décrit).

Analyse : Théorie : C 67,98 H 5,37; trouvé : C 67,75 et H 5,35.

Ester méthylique de l'acide méthoxy-2'-chloro-5'-benzoyl-2 benzoïque (C₁₇H₁₃O₂Cl) (Condensation avec le *p*-chloranisole). — Nous admettons la constitution précédente comme la plus probable; mais nous n'avons pas établi que le produit n'était pas l'isomère chloro-2'-méthoxy-5', dont la formation est théoriquement possible. Là encore le rendement est plus faible que les précédents (40 0/0). Il faut effectuer la réaction dans le *p*-chloranisole seul, et surtout vérifier la faible teneur en fer du catalyseur. Ainsi, du Cl₂Al à 0,5-1 0/0 de fer ne donne qu'une huile incristallisable, alors qu'à la teneur de 0,05 à 0,1 0/0, on peut obtenir 50 0/0 en produit cristallisé, parfaitement blanc. F = 93-94° (composé non décrit). Par saponification, on a obtenu un acide, qu'il doit être l'acide méthoxy-2'-chloro-5'-benzoyl-2 benzoïque (C₁₇H₁₁O₂Cl). F = 137°-138° (non décrit).

Ester méthylique de l'acide diméthylamino-4'-benzoyl-2-benzoïque (C₁₇H₁₈O₂N) (Condensation avec la diméthylaniline). — Cette réaction est encore très sensible à la pureté des réactifs mis en œuvre. Il est nécessaire de chasser bien complètement le chlorure de thionyle et d'employer un catalyseur à faible teneur en fer. D'autre part, la présence de la fonction amine oblige à modifier la technique habituelle de la façon suivante : la condensation s'effectue toujours dans le CS₂, mais on décompose par la glace et un excès de soude afin de redissoudre l'alumine et le

bérer l'ester benzoylbenzolique, dont une partie se dépose et est recueillie par essorage. Dans le filtrat, la couche de CS₂ est décantée, lavée de nouveau à la huile pour achever la séparation de l'alumine, puis à l'eau et séchée. Après élimination du CS₂, on ne peut entraîner à la vapeur d'eau, cette opération amenant une résinification poussée. Aussi on chasse l'excès de diméthylaniline en plaçant le produit sous vide sulfurique et en achevant d'éliminer l'huile par un lavage à l'éther, sur verre fritté. Le produit obtenu est blanc et parfaitement sec. Rendement: 80 0/0. F = 117-118° [118° d'après Limpricht (33), puis Haller et Guyot (34)].

(1) LIN CHE KIN, *Ann. Chim.* [11], 1940, 13, 317. — (2) W. H. PERKIN et R. ROBINSON, *Soc.*, 1908, 63, 510. — (3) W. R. ORNDORFF et Louise KELLEY, *Amer. Soc.*, 1922, 44, 1525. — (4) LAGODZINSKY, *Ber.*, 1895, 22, 118. — (5) E. DE BARRY BARNETT, N. F. GOODWAY et L. H. W. SAVAGE, *Ber.*, 1931, 64, 2193. — (6) NOURRISSON, *Bl.* [2], 1886, 46, 204. — (7) NICOLAUS-ZELINSKY, *Ber.*, 1887, 20, 1012. — (8) HANS MEYER, *M.*, 1901, 22, 578. — (9) J. PRAT et A. ETIENNE (Publication en cours). — (10) COSTIN D., NENITZESCU et Ion P. CANTUNIARI, *Ber.*, 1932, 65, 1449. — (11) Heinrich BILTZ et H. E. EDLEFSEN, *J. Prakt. Chem.*, 1935, 143, 196. — (12) BOSWELL et MAC LAUGHLIN, *Can. J. Res.*, 1929, 1, 400. — (13) WHITBY et GALLAY, *Can. J. Res.*, 1930, 2, 31. — (14) W. A. RIDDEL et C. R. NOLLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 4365. — (15) W. A. RIDDEL et C. R. NOLLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 290. — (16) LAWRENCE, F. MARTIN, Philip PIZZOLATO et Lynn S. MAC WATERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2584. — (17) Erwin OTT et Wilhelm BRUGGER, *Ztschr. Electrochem.*, 1940, 46, 106. — (18) HANS MEYER, *M.*, 1904, 26, 479. — (19) HANS MEYER et Richard TURNAU, *M.*, 1909, 30, 487. — (20) Grete EGERER et HANS MEYER, *M.*, 1913, 34, 69. — (21) PLASCUDA, *Ber.*, 1874, 7, 987. — (22) Karl V. AUWERS et Anna HEINZE, *Ber.*, 1919, 52, 598. — (23) Il est intéressant de noter à ce propos que Paul KRANZLEIN (*Ber.*, 1937, 70, 1955) n'a pas eu plus de succès en ce qui concerne la condensation phthalique ordinaire, avec l'acétanilide et certains de ses produits de substitution. — (24) Gustav HELLER et Kurt SCHULKE, *Ber.*, 1908, 41, 3627. — (25) C. R. NOLLER et Roger ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, 1889. — (26) I. G. FARBENINDUSTRIE, H. AKT. GES., *DRP*, 495. 447 (*Frdl.*, 1927-1929, 16, 375). — (27) P. H. GROGGINS, *I. E. C.*, 1931, 33, 154. — (28) P. H. GROGGINS et R. L. NAGEL, *I. E. C.*, 1934, 26, 1313. — (29) N. O. CALLOWAY, *Chemical Reviews*, 1935, 17, 380. — (30) O. C. DERMER, DAVID M., WILSON, F. M. JOHNSON et V. H. DERMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 2881 (*Z. B.*, 1942, 1, 2515). — (31) J. TAMEOR, *Ber.*, 1910, 43, 1887. — (32) W. R. ORNDORFF et Emil KLINE *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, 2286. — (33) LIMPRICHT, *Annalen*, 1899, 307, 308. — (34) A. HALLER et A. GUYOT, *Bl.*, (3), 1901, 26, 171.

(Paris, École de Physique et de Chimie industrielles.
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 84. — Préparation des molybdates de calcium par voie humide au milieu de pH variable; par MM. Émile CARRIÈRE, Henri GUITER et Robert FRUCHIER (16.1.44).

Nous préparons par double décomposition des molybdates de calcium. La composition des produits obtenus est fonction du pH du milieu liquide où ils ont pris naissance et de la nature des cations présents (sodium ou ammonium). La nature des anions présents (chlorhydrique ou acétique) ainsi que la concentration en ions molybdiques et calcium sont sans influence.

Mode d'obtention des molybdates de calcium.

Nous partons d'une solution de molybdate d'ammonium (7 MoO₃, 3 (NH₄)₂O, 4 H₂O) ou de sodium (MoO₃Na₂) de molarités, rapportées à MoO₃, 1 ou 0,1. Nous ajoutons à 20 cm³ d'une telle solution une quantité variable de chlorure de calcium en solution à 10 0/0. Ceci nous permet de vérifier que les concentrations en ions molybdiques ou calcium sont sans action sur la nature des précipités obtenus.

Nous faisons varier le pH des prises d'essais de molybdate par des additions, variables avec l'essai, de soude normale, d'acide acétique normal ou pur, et d'acide chlorhydrique normal. Par addition de chlorure de calcium, il apparaît des précipités blancs que nous filtrons, et nous prenons le pH du filtrat. En milieu très acide, pour des pH compris entre 3 et 2, la précipitation est difficile et nous ne l'obtenons que par addition de quantités notables d'alcool éthylique (jusqu'à 300 cm³) et par ébullition prolongée. Lorsque le pH descend au-dessous de la valeur 2, nous n'arrivons plus à obtenir une précipitation. Le précipité est généralement lavé à l'eau: nous employons de l'eau alcoolisée à 25 0/0 lorsque la précipitation a exigé un apport d'alcool.

Analyse des produits obtenus.

Le précipité est séché, calciné et pesé. Son traitement par la méthode au carbonate est possible, mais long. Aussi préférons-nous le dissoudre par 3 ou 4 cm³ d'acide nitrique pur, et ajouter à cette solution limpide une solution saturée de carbonate de sodium jusqu'à virage au rose de la phtaléine. Le précipité de carbonate de calcium qui se forme est rassemblé par ébullition et isolé, puis jeté dans un volume connu d'une solution sulfurique titrée. Après ébullition pour chasser le gaz carbonique, l'excès d'acide sulfurique est titré par retour avec de la soude.

Le filtrat contenait l'anhydride molybdique sous forme de molybdate de sodium. Nous le dosons par une méthode classique de dosage des molybdates solubles; en le précipitant et en le pesant sous forme de molybdate normal de baryum MoO₄.Ba.

Molybdates de calcium obtenus.

1° En présence d'ions ammonium, en opérant à partir du paramolybdate d'ammonium, nous obtenons uniquement le molybdate normal MoO₄.Ca entre les limites de pH 11,1 et 3,3;

2° En présence d'ions sodium, et à partir de molybdate normal de sodium depuis pH = 13,6 jusqu'à pH = 6,2, nous obtenons le molybdate normal MoO₄.Ca. Ce corps constitue un précipité blanc qui, séché, donne une poudre blanche à chaud comme à froid, infusible au bec Bunsen;

3° En acidifiant une solution de molybdate de sodium, nous obtenons au-dessous de pH = 5,8 un molybdate de formule 7 MoO₃, 6 CaO jusqu'à une limite inférieure de pH = 2,9, si nous avons employé l'acide chlorhydrique, et de pH = 3,3, si nous avons employé l'acide acétique (10 cm³ d'acide acétique pur pour une prise d'essai de 20 cm³). La nature de l'acide utilisé n'influe donc pas sur la composition du sel. Le molybdate 7 MoO₃, 6 CaO qui n'avait jamais été signalé est une poudre infusible au bec Bunsen, blanche à froid, jaune à chaud;

4° En partant toujours de la solution de molybdate de sodium additionnée d'acide chlorhydrique, pour des pH compris entre 2,9 et 2,1 nous obtenons le sel 10 MoO₃, 3 CaO. Ce molybdate, qui n'avait lui non plus jamais été signalé, est une poudre blanche qui verdit, puis noircit par chauffage et qui fond vers 500° en un liquide brunâtre. Elle verdit de même sous l'action de la lumière;

5° En réalisant des cristallisations de produits solubles en milieu de pH inférieur à 2,1, nous n'avons obtenu que de l'acide molybdique, sous forme de paillettes incolores. Il ne semble donc pas qu'il existe de molybdates plus acides que 10 MoO₃, 3 CaO.

Conclusions. — Notre étude nous a amené à isoler deux molybdates de calcium inconnus, préparés à partir de molybdate de sodium :

7 MoO₃, 6 CaO pour des pH compris entre 5,8 et 2,9
10 MoO₃, 3 CaO pour des pH compris entre 2,9 et 2,1

et à constater une influence des carions présents sur la nature des produits précipités.

Le sel le plus solide que nous obtenons correspond à un rapport du nombre des molécules d'oxyde basique au nombre de molécules d'anhydride égal à $3/10 = 0,30$. Ce rapport extrême n'était que de $1/3 = 0,33$ pour les molybdates de strontium et de baryum et de $2/3 = 0,66$ pour les molybdates de plomb.

Nous vérifions donc une fois de plus la remarque de MM. Carrière et Guiter (1) : la courbe représentant en fonction du pH le rapport du nombre des molécules d'oxyde basique au nombre des molécules d'anhydride en combinaison avec elles, a dans une série homologue de métaux, une pente d'autant plus forte que le métal est de masse atomique plus faible.

(1) CARRIÈRE et GUITER, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 259.

N° 85. — Préparation des molybdates de lithium par voie humide en milieu de pH variable; par M. Henri GUITER (16.1.44).

La composition des molybdates de lithium, préparés par cristallisation fractionnée, dépend du pH du milieu liquide dans lequel ils ont pris naissance et de la nature des anions présents, lorsque le pH a été diminué par additions d'acide (chlorhydrique ou acétique). La grosseur des cristaux obtenus présente un optimum pour certaines valeurs du pH. En milieu fortement alcalin, il y a formation d'un molybdate tétralithique MoO_4 , $2 \text{Li}_2\text{O}$.

Mode d'obtention des molybdates de lithium.

Le mode d'obtention des molybdates de lithium est une série de cristallisations fractionnées à des pH différents, identique à celles que nous avons pratiquées pour les molybdates de sodium (1) et de potassium (2). Les valeurs extrêmes du pH et les méthodes de mesure sont les mêmes que dans ces cas précédents, ainsi que la quantité d'anhydride molybdique mise en jeu dans chaque essai (MoO_3 , 80 mol/g).

Les courbes de neutralisation obtenues en portant les pH en ordonnées et les cm^3 d'acide en abscisses sont identiques à celles obtenues pour les molybdates de sodium, avec un double point d'inflexion, correspondant à MoO_3 , Li_2O et 4MoO_3 , Li_2O , lorsque l'on utilise l'acide chlorhydrique, et avec un seul point d'inflexion, correspondant à MoO_3 , Li_2O , lorsque l'on utilise l'acide acétique. Ces résultats étaient différents avec les molybdates de potassium. La partie verticale de la courbe s'étend de pH 6,5 à pH 11,2 pour le passage par MoO_3 , Li_2O et de pH 1,5 à pH 4,8 pour le passage par 4MoO_3 , Li_2O .

La méthode de dosage volumétrique de l'acide molybdique et des molybdates solubles par emploi de deux indicateurs, pourra donc s'appliquer aussi bien en présence d'ions lithium qu'en présence d'ions sodium.

La durée d'apparition des premiers cristaux, à la température du laboratoire, a varié de 13 jours à 12 mois, selon les essais.

Analyse des produits obtenus.

L'eau et l'anhydride molybdique ont été dosés comme dans le cas des molybdates de sodium (1). Le lithium a été pesé sous forme de phosphate trilithique. Cette méthode, préconisée par le traité d'analyse de M. Mathieu et critiquée par celui de M. Treadwell, s'avère satisfaisante à la condition d'évaporer à sec la solution lithique, additionnée de soude et de phosphate disodique, puis de reprendre par l'eau; à ce moment, le phosphate trilithique reste insoluble et peut être isolé.

Une vérification de ce résultat est fournie lors du dosage de l'anhydride molybdique. La quantité de soude titrée (ou d'acide sulfurique titré), qu'il faut tout d'abord ajouter à la dissolution de la prise d'essai pour atteindre le virage de l'un des indicateurs, permet déjà de déterminer la quantité d'oxyde de lithium uni à l'anhydride molybdique.

Molybdates de lithium obtenus.

A. — En présence d'ions chlorhydriques. — 1° De pH = — 0,7 à pH = 0 et de pH = 0,2 à pH = 5,6 nous obtenons le paramolybdate 7MoO_3 , $3 \text{Li}_2\text{O}$, $22 \text{H}_2\text{O}$. (Il est difficile de déterminer exactement le nombre considérable des molécules d'eau de cristallisation, car le produit conserve de l'eau d'interposition.) Au-dessous de pH = 0,5 le produit se présente comme une poudre cristalline bleue (teinte due à des réductions partielles). De pH = 0,5 à pH = 3 il revêt l'aspect d'une poudre cristalline blanche. De pH = 3 à pH = 5,6 existe un optimum de cristallisation: le sel se présente en cristaux blancs agglomérés rappelant l'aspect des concrétions calcaires.

Ce paramolybdate n'apparaît qu'au bout de 3 à 4 mois. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther;

2° Dans l'essai de pH = 0,1, nous avons vu apparaître en 3 mois des cristaux vert clair, constitués par de l'acide molybdique MoO_3 , H_2O . Ces cristaux sont devenus opaques, après leur séparation de l'eau-mère. Celle-ci, soumise de nouveau à l'évaporation, a abandonné en 12 mois une pâte d'un vert très clair qui présentait encore cette même composition MoO_3 , H_2O . Le volume de l'eau-mère était à ce moment-là inférieur au cm^3 . Cette génération d'acide molybdique est tout à fait singulière, au milieu d'une zone de pH, où apparaît le paramolybdate;

3° Entre les limites de pH 0,3 et 2 cristallise en 1 mois le molybdate 4MoO_3 , Na_2O , $7 \text{H}_2\text{O}$. C'est un produit blanc, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Pour les pH supérieurs à 1, il cristallise en aiguilles incolores, qui s'effleurissent

hors de l'eau-mère. Pour des pH plus faibles, les cristaux deviennent de dimensions beaucoup plus réduites et en arrivent à former une pâte cristalline blanche, susceptible de bleuir sous l'action prolongée de la lumière. Ce sel n'avait pas été décrit. Il semble isomorphe du tétramolybdate de sodium. L'eau-mère de laquelle il a été extrait fournit ultérieurement du paramolybdate, ainsi que nous l'avons dit.

B. — *En présence d'ions acéliques.* — 1° De pH = 2,8 à pH = 3,4, c'est-à-dire dans des essais additionnés de 20 à 10 cm³ d'acide acétique pur, nous obtenons en 2 à 3 semaines d'abondants micro-cristaux blancs, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. C'est le trimolybdate 3 MoO₃, Li₂O, 7 H₂O, qui n'avait pas été étudié. Il semble isomorphe du trimolybdate de sodium, obtenu par Ullik (3) en employant un procédé différent; il est relativement peu soluble dans l'eau et l'acide acétique, puisqu'il se sépare assez rapidement;

2° De pH = 3,4 à pH = 11 nous obtenons au bout de plus d'un an des cristaux blancs agglomérés, d'aspect identique à celui du paramolybdate obtenu en milieu chlorhydrique au-dessus de pH = 3, c'est-à-dire dans ses conditions optima de cristallisation. C'est aussi du paramolybdate 7 MoO₃, 3 Li₂O, 22 H₂O; ce sel semble être le plus soluble des molybdates acides de lithium.

C. — *Le molybdate normal.* — A partir de pH = 6,2, en milieu faiblement chlorhydrique, et pH = 6,4, en milieu faiblement acétique, jusqu'à pH = 12,4, correspondant à l'addition de 1,3 molécules de lithine à 1 molécule de molybdate normal, nous obtenons le molybdate normal MoO₃, Li₂O anhydre. Ce sel n'est donc pas isomorphe du molybdate de sodium qui cristallisait avec deux molécules d'eau. Il apparaît en un laps de temps de 4 mois à 1 an (en milieu très alcalin), bien avant le paramolybdate dans les solutions acéliques qui, de pH 6,4 à pH 11, sont susceptibles de laisser déposer ces deux sels. Le molybdate neutre de lithium se présente en cristaux légèrement jaunes, très durs, vraisemblablement tricliniques, mais des troncutures nombreuses leur donnent un aspect arrondi. Les dimensions des cristaux passent par un maximum pour pH = 11,9. Leur ordre de grandeur est 1 mm pour pH = 6,2, 2 mm pour pH = 8,3, 4 mm pour pH = 11,8, 10 mm pour pH = 11,9, 7 mm pour pH = 12, 3 mm pour pH = 12,4.

D. — *Le molybdate tétralithique.* — A partir de la valeur 12,5 du pH, dans sept essais où nous avons ajouté de 1,6 à 4,8 molécules de lithine par molécule de molybdate neutre, il cristallise en 1 an du molybdate tétralithique MoO₃, 2 Li₂O, 4 H₂O. Ce sel, qui, par rapport au molybdate normal, est un ortho-sel, n'avait jamais été décrit. Nous avons déjà trouvé par voie sèche un tungstate tétralithique (4), WO₃, 2 Li₂O. Il est intéressant de constater que, dans la série des molybdates, le sel tétramétallique ne se forme qu'avec le métal de volume atomique minimum.

Ce molybdate tétralithique se présente en tables blanches, vraisemblablement tricliniques. Les dimensions, de l'ordre de 3 à 4 mm pour pH = 12,5 dépassent le centimètre pour pH = 13 et se réduisent au millimètre pour pH = 13,6.

Conclusions. — Les courbes de neutralisation montrent qu'en solution la structure des molybdates de lithium ressemble à celle des molybdates de sodium et s'oppose, par conséquent, à celle des molybdates de potassium.

Toujours en accord avec le sodium, et en opposition avec le potassium, le lithium fournit un tétramolybdate 4 MoO₃, Li₂O, 7 H₂O.

Mais les analogies s'arrêtent là et le lithium a une forte individualité.

Elle tient, d'abord, à la faveur en milieu acide du paramolybdate, obtenu même pour des valeurs négatives du pH, à celle du trimolybdate pour les fortes acidités acéliques; ensuite, à son molybdate normal anhydre et cristallisant dans un intervalle de pH beaucoup plus réduit que dans le cas du sodium; enfin, et surtout, à son orthomolybdate tétralithique, dont aucun autre métal ne nous a offert l'équivalent.

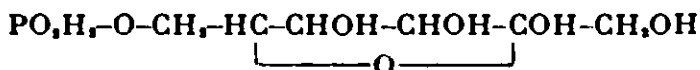
Le pH influe toujours sur la grosseur et la beauté des cristaux; il y a pour chaque sel des conditions optima de cristallisation.

Enfin nous vérifions à nouveau notre remarque (5): dans les sels complexes d'une série homologue de métaux, la courbe représentant, en fonction du pH le rapport « p » du nombre des molécules d'oxyde basique au nombre des molécules d'anhydride en combinaison avec elles, a une pente moyenne d'autant plus forte que le métal est de masse atomique plus faible. Les deux courbes du sodium et du lithium passent par la valeur $p = \frac{1}{4}$ pour pH = 2, mais celle du lithium monte à la valeur $p = 2$ pour pH = 12,5, alors que celle du sodium ne dépasse jamais $p = 1$.

(1) GUITER, *Bull. Soc. Chim.* (5^e série), 1942, 9, 622. — (2) GUITER, *Bull. Soc. Chim.* (5^e série), 1943, 10, 261. — (3) ULLIK, *Ann.*, 1867, 144, 211. — (4) CARRIÈRE, GUITER et GIACOMINI, *Préparation de tungstates alcalins par voie sèche*. Mémoire communiqué à la Société Chimique (Section Montpellier) le 29 juin 1943. — (5) CARRIÈRE et GUITER, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 259.

N° 86. — Recherches sur le diosephosphate. V. Sa formation par oxydation du fructose-6-phosphate; par Jean COURTOIS et Marcel RAMET (15.12.43).

L'oxydation periodique de l' α -glycérophosphate P. Fleury et Paris (9), de l'hexosediphosphate J. Courtois (2) a montré que cet oxydant pouvait fournir d'utiles indications sur la constitution des esters phosphoriques de glucides. En vue de compléter ces recherches nous avons étudié l'action de l'acide periodique sur l'ester de Neuberg. Ce corps est le monophospho-6 fructofuranose (1)



Neuberg (11) l'a obtenu en rompant par hydrolyse oxalique la liaison ester en 1 du fructofuranose-1.6 diphosphate (hexosediphosphate) la liaison ester en 6 beaucoup plus stable n'est pas rompue.

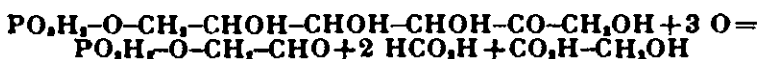
Nous avons préparé ce corps selon le protocole opératoire indiqué par Neuberg (11): hydrolyse oxalique ménagée de l'hexosediphosphate de calcium. Nous avons cependant dû apporter une modification: tandis que Neuberg conseille de chauffer à 100° pendant une demi-heure environ nous avons constaté que pour hydrolyser presque totalement la liaison en 1 il fallait maintenir le flacon pendant 2 h. 30 dans le bain-marie bouillant. Le fructosephosphate de baryum obtenu a été converti en sel de strychnine selon les indications de Neuberg et Dalmer (12), le sel de strychnine a été purifié par trois recristallisations successives dans l'alcool éthylique à 50°. Nous sommes revenus au sel de baryum en déplaçant la strychnine par la baryte en milieu alcoolique. Le sel de baryum précipité est purifié par reprise à l'eau et nouvelle précipitation alcoolique. C'est sur cet échantillon qu'ont porté nos essais.

Nous avons tout d'abord étudié l'action de l'acide periodique en fonction du temps à la température du laboratoire. 5 cm³ de solution M/100 de l'ester sont mis en contact avec 1 cm³ d'acide sulfurique N qui précipite le baryum et 10 cm³ d'acide periodique N/10. Nous avons utilisé les mêmes techniques analytiques que dans l'étude de l'oxydation periodique de l'hexosediphosphate (2). L'acide periodique réduit a été titré indirectement par l'anhydride arsénieux, les fonctions acides libérées par acidimétrie en présence de thymolphthaléine, les fonctions aldéhydiques formées par action mercuro-réductrice sur le réactif de Nessler (8). Nos résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I. — Action de l'acide periodique sur le fructosephosphate à la température du laboratoire.

Durée de l'expérience	10 min.	30 min.	1 heure	24 heures	3 jours
Molécules d'acide periodique réduites par une molécule d'ester.....	2,55	2,55	2,55	2,9	3,1
Molécules d'aldéhyde formées à partir d'une molécule d'ester.....	0,8	0,75	1,0	1,05	1,1

Nos essais montrent que l'oxydation débute très rapidement et se poursuit beaucoup plus lentement pour devenir presque totale après 24 heures. Une molécule d'ester réduit environ trois molécules d'acide periodique. En nous basant sur les résultats obtenus dans l'oxydation periodique du fructose P. Fleury et Lange (8), Khoubine et Arragon (10) et du fructosediphosphate J. Courtois (2), nous pouvons envisager le schéma d'oxydation suivant où prennent naissance une molécule de diosephosphate, deux d'acide formique et une d'acide glycolique.



Diverses déterminations analytiques concordent avec cette équation d'oxydation:

a) Il se forme environ une molécule d'aldéhyde, ce peut-être le diosephosphate qui réduit quantitativement le réactif de Nessler, P. Fleury et Paris (9) (1);

b) L'acide periodique se comporte comme un acide bibasique vis-à-vis de la thymolphthaléine, l'acide iodique qui en dérive par réduction est monobasique dans les mêmes conditions. Au cours de l'oxydation periodique du fructosephosphate l'acidité du milieu ne varie sensiblement pas, il faut donc admettre que l'alcalinisation provoquée par la réduction de l'acide periodique est compensée par la formation de trois fonctions acides (2 molécules d'acide formique et une d'acide glycolique);

c) Le phosphore reste sous forme organique car il n'y a pas libération de phos-

(1) L'aldéhyde formée n'est pas le formaldéhyde, car après oxydation periodique il n'y a pas eu formation de précipité en ajoutant du dimédon.

phore minéral au cours de l'oxydation, 80 0/0 au moins de ce phosphore ~~organique~~ est minéralisé à la température ordinaire par le peroxyde d'hydrogène ~~en milieu~~ ammoniacal. Nous avons obtenu une minéralisation du même ordre avec le diosephosphate formé par oxydation periodique d' α -glycérophosphate. Nous pouvons donc penser à la présence de diosephosphate d'autant plus que J. Courtois et Biget (3) ont montré que ce corps était le seul, parmi les douze esters étudiés par ces auteurs, à être presque totalement déphosphorylé par le peroxyde d'hydrogène alcalin.

Identification des composés formés.

Les résultats favorables des déterminations analytiques nous ont amené à identifier les composés formés :

1° *Acide formique*. — Nous l'avons titré par acidimétrie après entraînement par la vapeur d'eau selon la technique de Khouvine et Arragon (10), 5 cm³ d'ester M/10 oxydés par l'acide periodique libre ont donné 8,9 cm³ d'acides volatils N/10 (théorie 10 cm³). Un tiers du distillat neutralisé est évaporé à sec et repris par l'eau, nous y dosons par bromométrie 15,3 milligr d'acide formique (théorie 15,4). Sur le reste du distillat nous avons obtenu très nettement diverses réactions de l'acide formique;

2° *Acide glycolique*. — Après entraînement de l'acide formique par la vapeur d'eau le liquide résiduel donne très nettement la réaction d'Eegriwe (4) caractéristique de l'acide glycolique, coloration violette intense par chauffage avec une solution sulfurique de dioxynaphtalène;

3° *Diosephosphate*. — Il a été oxydé par le brome en acide phosphoglycolique séparé sous forme de sel de baryum. Nous avons suivi un protocole opératoire semblable à celui utilisé par P. Fleury et Courtois (6) pour cet acide à partir du diosephosphate obtenu par oxydation periodique de l' α -glycérophosphate; 3,97 g de sel barytique de l'ester de Neuberg sont dissous dans 200 cm³ d'acide chlorhydrique à 3 0/0, le baryum est insolubilisé par addition d'un cm³ d'acide sulfurique. Nous dissolvons dans cette solution 12,84 g de métaperiodate de sodium. Après 3 jours de contact à la température ordinaire la solution alcalinisée par 10 g de bicarbonate de potassium est additionnée progressivement de 400 cm³ d'une solution renfermant 8 cm³ de brome dans 1 litre d'eau bromurée.

Après 24 heures de contact à la température ordinaire nous acidifions par 30 cm³ d'acide chlorhydrique officinal, la majeure partie de l'excédent de brome est chassée par un courant d'air sous pression réduite. Nous dissolvons 20 g d'acétate de baryum dans la solution neutralisée par la baryte à la phtaléine. Le précipité formé est repris par l'acide nitrique dilué, neutralisé, filtré, le phosphoglycolate de baryum cristallise, nous le purifions en répétant encore deux fois cette opération. Nous obtenons finalement des petits cristaux disposés en chaînettes le long des parois du flacon, mode de cristallisation caractéristique du phosphoglycolate tribarytique. Le sel que nous obtenons est identique à celui décrit par P. Fleury et J. Courtois (5) ($\text{Ba PO}_3\text{--CH}_2\text{--CO}_2$), $\text{Ba}, 4\text{H}_2\text{O--Ba}$ pour 100; trouvé 50,7, théorie, 52,27. P_2O_5 0/0 trouvé, 18,3; théorie, 17,97.

Ce sel de baryum a été transformé en sel de quinine en suivant le protocole opératoire de P. Fleury et J. Courtois (7) nous avons obtenu le même corps que ces auteurs : point de fusion 148°, $\alpha_D = -183^\circ,3$. P. Fleury et J. Courtois indiquent pour le phosphoglycolate de quinine à $2\text{H}_2\text{O PO}_3\text{H}_2\text{--O--CH}_2\text{--CO}_2\text{H}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8$), $2\text{H}_2\text{O}$ point de fusion, 148°-149°, $\alpha_D = -182^\circ,6$. La composition centésimale de notre sel de quinine correspond à celle prévue : hydrate de quinine 0/0, trouvé 78,7; théorie 77,01. P_2O_5 organique 0/0, trouvé 8,1; théorie, 8,45.

Nous pouvons donc conclure à l'obtention d'acide phosphoglycolique par oxydation du diosephosphate.

Conclusions. — La fructofuranose-6-phosphate est oxydé à la température ordinaire par 3 molécules d'acide periodique: il se forme une molécule de diosephosphate, deux d'acide formique, une d'acide glycolique. Ces divers corps ont été identifiés, le diosephosphate étant caractérisé par son oxydation en acide phosphoglycolique qui a été isolé.

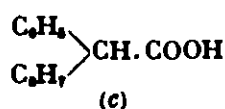
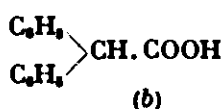
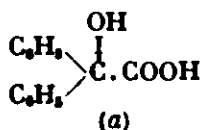
Nos essais confirment donc la constitution attribuée à l'ester de Neuberg.

- (1) J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1941, **83**, 133. — (2) J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1942, **9**, 136. — (3) J. COURTOIS et P. BIGET, *Ann. Chim. Anal.*, 1942, **84**, 59. — (4) EEGRIWE, *Z. Anal. Chem.*, 1932, **89**, 121. — (5) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1941, **8**, 69. — (6) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Ann. Chim. Anal.*, 1941, **28**, 117. — (7) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1942, **9**, 570. — (8) P. FLEURY et J. LANGE, *Journ. Pharm. Chim.*, 1933, **17**, 107-196, 313 et 409. — (9) P. FLEURY et R. PARIS, *Journ. Pharm. Chim.*, 1933, **18**, 470. — (10) M^{me} Y. KHOUVINE et G. ARRAGON, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, **8**, 676. — (11) C. NEUBERG, *Biochem. Zeitschr.*, 1918, **88**, 432. — (12) C. NEUBERG et H. DALMER, *Biochem. Zeitschr.*, 1922, **181**, 188.

(Travail du laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Pharmacie. Professeur P. Fleury.)

N° 87. — Action antipasmodique d'amides dérivées de l'acide benzilique; par A. LESPAGNOL et M^{lle} P. PONTHEU (3.2.44).

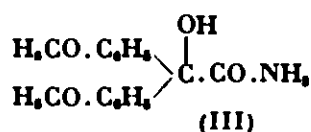
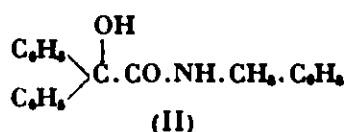
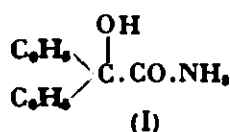
Parmi les nombreux antipasmodiques de synthèse qui ont été préconisés jusqu'ici en thérapeutique on trouve des esters d'aminoalcools avec des acides variés parmi lesquels nous citerons : l'acide benzilique (a), l'acide diphénylacétique (b), l'acide propylphénylacétique :



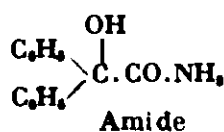
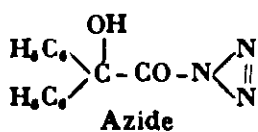
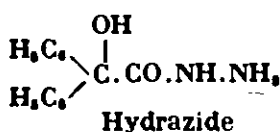
Comme, d'autre part, on trouve certaines amides dans cette classe de médicaments, nous avons pensé qu'il ne serait pas dépourvu d'intérêt d'étudier des amides dérivées de l'acide benzilique et d'acides possédant cette structure fondamentale.

Nous avons préparé et étudié l'amide benzilique [I], la benzylbenzamide [II], l'amide anisilique [III].

Parmi ces dérivés seule l'amide benzilique a déjà été obtenue. Nous l'avons préparée par le procédé décrit par Curtius (I) et nous avons appliqué cette même méthode aux composés II et III :



La méthode décrite par Curtius pour la préparation de la benzamide consiste à partir de l'hydrazide correspondant à l'acide benzilique, à le transformer en azide par l'acide azoteux et à traiter finalement l'azide par l'ammoniaque.



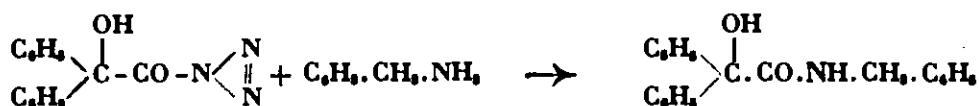
Cette méthode détournée est sans doute nécessitée par le fait que le chlorure de l'acide benzilique n'est pas obtenu facilement.

La suite des réactions que l'on doit réaliser est donc :

- 1° Aldéhyde benzolique-benzolne (2);
- 2° Benzolne-benzile-acide benzilique (3);
- 3° Acide benzilique-benzilate d'éthyle (4);
- 4° Benzilate d'éthyle-hydrazide benzilique (5);
- 5° Hydrazide benzilique-azide benzilique (6);
- 6° Azide benzilique-amide benzilique (7).

Nous avons réalisé ces réactions telles qu'elles sont décrites dans la littérature et obtenu l'amide benzilique fondant à 154° soluble dans les solvants organiques — peu soluble dans l'eau froide (1 0/0).

Préparation de la benzylbenzamide. — Nous avons préparé ce dérivé à partir de l'azide benzilique que nous avons traité par la benzylamine.



3 g d'hydrazide benzilique sont broyés dans très peu d'eau et additionnés peu à peu de 25 cm³ d'acide chlorhydrique dilué au quart; on filtre pour séparer quelques impuretés non dissoutes. La solution est alors soigneusement refroidie au mélange réfrigérant et on y ajoute peu à peu une solution de nitrite de sodium (1 g dans 50 cm³ d'eau). Il se forme à chaque affusion de cette liqueur un précipité blanc qui se colle aux parois du vase. On le lave d'abord plusieurs fois par décantation avec de l'eau glacée et on le dissout dans de l'éther soigneusement privé d'alcool par un lavage préalable. Cette solution est laissée pendant quelques heures au contact de sulfate de sodium anhydre. Après filtration on y ajoute une solution étherée, séchée également sur sulfate de sodium sec, de benzylamine récemment préparée à partir du chlorhydrate. Le mélange des deux solutions effectué dans une fiole contenant du sulfate de sodium provoque un léger précipité (sans doute un isocyanate insoluble dans l'éther). Après 12 heures de contact on filtre la liqueur étherée et on l'évapore au bain-marie. Le résidu est repris par un peu d'alcool

à 95° et la liqueur abandonne des cristaux fondant à 82°. Recristallisés dans l'alcool ils fondent à 86°.

N Calculé 4,42 Trouvé 4,40

Le produit isolé est soluble dans l'alcool et l'éther, presque insoluble dans l'eau froide (1 p. 20.000 environ), un peu plus soluble dans l'eau bouillante.

Préparation de l'amide anisilique. — Les stades de cette préparation sont strictement calqués sur ceux que nous avons rappelés plus haut à propos de l'amide benzilique et sont par conséquent : aldéhyde anisique - anisoïne - anisile - acide anisilique - anisilate d'éthyle - hydrazide anisilique - amide anisilique.

Cette suite de réactions a déjà été réalisée jusqu'à l'acide anisilique (8). Nous indiquerons néanmoins quelques observations que nous avons pu faire sur la préparation de ce composé. Bosler l'ayant préparé en traitant l'anisile par la potasse (9) nous avons tout d'abord réalisé la préparation de l'anisile par oxydation de l'anisoïne à l'aide de permanganate de potassium mais, devant l'incommodité de cette préparation et la médiocrité des rendements obtenus, nous avons tenté d'appliquer à l'obtention de l'acide anisilique la méthode qui permet de passer directement de la benzoiné à l'acide benzilique (3) par le bromate de potassium en milieu alcalin, réalisant ainsi simultanément l'oxydation en benzile et la transposition de ce dernier.

Or, en traitant l'anisoïne comme il vient d'être dit, nous n'avons pas obtenu l'acide anisilique mais l'anisile avec un excellent rendement. Ce procédé permet donc de préparer commodément l'anisile. Il montre de plus que le radical anisile possède dans la transposition dite benzilique des « aptitudes migratrices » moindres que le groupement phényle. Voici donc comment nous avons réalisé la préparation de l'acide anisilique.

20 g d'anisoïne sont introduits peu à peu dans une solution de 4,10 g de bromate de potassium, 20 g de potasse dans 45 cm³ d'eau que l'on maintient au bain-marie bouillant. Au bout de quelques minutes le mélange devient verdâtre et se transforme en une bouillie épaisse de cristaux jaune d'or. On maintient le chauffage au bain-marie durant quatre heures (*). Le produit cristallin est essoré; il fond brut à 126°. Recristallisé dans l'alcool il présente le point de fusion de l'anisile pur : 133°. Il ne réduit d'ailleurs plus la liqueur de Fehling, ce qui indique l'absence d'anisoïne. Rendement 18,80 g d'anisile à partir de 20 g d'anisoïne.

Pour réaliser la transposition de l'anisile en acide anisilique (9) on prépare une solution de 35 g de potasse caustique dans 15 cm³ d'eau et on porte à l'ébullition jusqu'à ce que la solution se recouvre d'une pellicule de cristallisation. On y projette alors 3 g d'anisile. Après quelques instants on laisse refroidir la masse devenue blanc-jaunâtre et on la traite par 200 cm³ d'eau. On filtre la liqueur sur amiante et on acidifie le filtrat par de l'acide chlorhydrique. L'acide anisilique brut qui précipite fond habituellement vers 151°-152°. On peut l'obtenir pur par recristallisation dans l'alcool à 60 C mais pour préparer l'anisilate d'éthyle on peut utiliser le produit brut (Rt 75 0/0).

Pour obtenir l'anisilate d'éthyle on soumet à l'ébullition prolongée au réfrigérant ascendant l'acide anisilique en présence d'un gros excès d'alcool éthylique contenant 2 à 3 0/0 d'acide chlorhydrique. On distille ensuite la majeure partie de l'alcool et on reprend le résidu par l'éther; cette solution est lavée avec une liqueur de carbonate de sodium puis à l'eau et évaporée. Le produit brut présentait un indice de saponification satisfaisant, nous n'avons pas jugé utile d'en pousser plus loin la purification pour préparer l'hydrazide.

L'hydrazide anisilique est obtenu par chauffage pendant 5 à 6 heures de l'anisilate d'éthyle — 9 g — avec l'hydrate d'hydrazine à 90 0/0 — 5 g — en présence de 50 cm³ d'alcool. On évapore la liqueur et on laisse cristalliser dans l'alcool à 70° environ. Après trois cristallisations : F = 176°.

Nous avons identifié ce produit en l'hydrolysant par ébullition prolongée en présence d'acide chlorhydrique à 10 0/0 et en dosant par l'iode l'hydrazine libérée (10) (11).

Prise d'essai 0,079 g. Iode N/10 consommé 10,5 P. M. Trouvé 300 Calculé 302

Pour passer à l'amide anisilique on prépare l'azide exactement comme nous l'avons dit plus haut à propos de la benzylbenzilamide. L'azide se présente ici néanmoins sous une forme moins compacte. On le lave par décantation avec de l'eau glacée et on le recouvre d'ammoniaque — sous l'influence de ce réactif l'azide se transforme en amide. On essore, on sèche et on recristallise dans le benzène. F = 125° (après trois cristallisations).

N Calculé 4,9 Trouvé 4,85

(*) Il est possible qu'un chauffage moins prolongé suffise.

L'activité de ces trois dérivés a été étudiée sur l'intestin isolé de lapin. L'amide anisilique a une activité négligeable puisque, à la concentration de 1 pour 5.000, elle n'exerce qu'une légère influence sur l'intestin isolé.

L'amide benzilique, à la concentration de 1 p. 20.000, détermine une diminution de tonus accompagnée d'une diminution régulière de l'amplitude des contractions.

Quant à la benzylbenzamide elle a une activité sensiblement plus accusée.

Conclusion. — 1° Les amides que nous avons examinées ont une activité notablement inférieure à celle de la papavérine;

2° L'introduction d'un groupe méthoxy dans les radicaux arylés de l'acide benzilique n'accentue pas l'activité mais au contraire la déprime (amide anisilique moins active que l'amide benzilique);

3° Le radical benzyle (benzylbenzamide plus active) renforce l'activité, ce qui confirmerait son ancienne réputation de vecteur de propriétés spasmodiques. Cette interprétation n'est cependant pas univoque, il faudrait comparer ce dernier produit avec l'amide benzilique substituée sur le groupe HN, par un radical alkyl par exemple.

(1) CURTIUS, *J. f. prak. Ch.*, t. 203, p. 196. — (2) *Ber. d. deut. ch. Ges.*, t. 25, p. 293. — (3) *Synthèses organiques*. Trad. Fr. Palfray, p. 23. — (4) *Ber. d. deut. ch. ges.*, t. 23, p. 1539. — (5) CURTIUS, *J. f. prak. Ch.*, t. 203, p. 196. — (6) CURTIUS, *J. f. prak. Ch.*, t. 203, p. 200. — (7) CURTIUS, *J. f. prak. Ch.*, t. 203, p. 204. — (8) Anisoline, *Ber. d. deut. ch. ges.*, t. 22, p. 377; Anisilé, *Journ. ch. soc.*, t. 91, p. 544. — (9) Acide anisilique, *Ber. d. deut. ch. Ges.*, t. 14, p. 327. — (10) *Bec. Ir. ch. Pays-Bas*, t. 59, p. 1054. — (11) CATTELAÏN, *Journ. Ph. et ch.*, 1925, 3, 387.

N° 88. — Nouveau procédé de dosage du Bismuth; par A. LESPAGNOL, R. MERVILLE et M^{lle} CROUWY (3.244).

Dosage du bismuth par réduction à l'aide de formol en milieu alcalin (Vanino et Treubert), dissolution par l'iode et titrage en retour.

Les procédés de dosage du bismuth viennent généralement s'inscrire dans l'un ou l'autre des groupes suivants :

1° Méthodes gravimétriques : Elles reposent, soit sur la calcination simple suivie de la pesée de l'oxyde de bismuth quand il ne peut se former d'autre résidu que l'oxyde de bismuth (1), soit par séparation à l'état de sulfure (2), de nitrate basique (3), de sélénite (4), de phosphate (5), d'iodobismuthate de nitroquinoléine (6), de combinaison bismuth-sulfocyanure de quinoléine (7), ou de bismuth métallique, comme dans la méthode de Vanino et Treubert (8) que nous détaillerons plus loin.

2° Méthodes volumétriques : Nous citerons le procédé qui consiste à précipiter le métal à l'état d'iodate, à faire réagit l'iodure de potassium en milieu acide et à doser l'iode libéré par l'hyposulfite de sodium (9). On peut aussi isoler le bismuth à l'état d'iodure de bismuthyle, traiter ce dernier par la potasse et, par action du brome sur l'iodure de potassium ainsi formé, déplacer l'iode que l'on dose par la méthode habituelle (10).

3° Méthodes colorimétriques : Un mode opératoire très employé pour doser le bismuth dans les liquides biologiques, consiste à précipiter le métal à l'état d'iodobismuthate de quinine, à dissoudre ce composé dans différents solvants : acétone, cyclohexanone (11), acétate d'éthyle (12) et à comparer la coloration obtenue avec celle de tubes étalons. D'autres procédés sont basés sur la teinte rouge intense que prend une solution d'un sel de bismuth avec l'hydrate de cétylammonium en présence d'iodure de potassium (13), sur celle que donne l'iodure de bismuth en solution dans l'iodure de potassium (14), ou encore, sur la coloration brune du sulfure de bismuth en solution colloïdale stabilisée par la gomme arabique (15).

Signalons, à côté de ces procédés, des méthodes électrolytiques (16) et spectrographiques (17).

Méthode proposée. — Le premier stade de la méthode que nous proposons consiste en une réduction du dérivé bismuthique par le formol en milieu alcalin suivant le procédé de Vanino et Treubert (8), dans lequel on termine le dosage par pesée du bismuth recueilli (*). Cette méthode pondérale aurait pour inconvénient de donner des chiffres par excès en raison (d'après Rupp et Hamam (18) de l'adsorption d'alcali par le précipité métallique. Ce phénomène connexe n'influe pas sur la réaction que nous utilisons, puisque, après réduction, le bismuth au lieu d'être pesé, est séparé par centrifugation et traité en présence d'acide chlorhydrique concentré, par une liqueur titrée d'iode. Des expériences réalisées sur des quantités connues de métal, nous ont démontré, que, dans ces conditions, trois atomes d'iode se combinaient à un atome de bismuth. L'excès d'iode est titré par l'hyposulfite de sodium.

Ce procédé a d'abord été étudié sur des solutions titrées en bismuth.

Voici le mode opératoire que nous avons suivi : Dans un tube conique à centri-

(*) La réduction en bismuth métallique peut être réalisée aussi par d'autres réducteurs (a t s alc lns .

fuger, on introduit 1 cm³ de la solution bismuthique (correspondant à quelques centigrammes de bismuth), 5 cm³ de solution commerciale de formol à 40 0/0 et 4 cm³ de lessive de soude; après avoir plongé le tube dans un bain-marie bouillant pendant une demi-heure, on centrifuge et on lave le précipité métallique à trois reprises différentes avec quelques cm³ d'eau distillée (triturations et centrifugations successives). Après avoir décanté une dernière fois l'eau de lavage, on verse sur le bismuth 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 5 cm³ d'une solution N/10 d'iode. Après trituration jusqu'à dissolution complète, on dose l'excès d'iode au moyen d'une solution N/10 d'hyposulfite de sodium, en présence d'empois d'amidon (**) soit n cm³.

On fait, d'autre part, un titrage témoin, en mettant en contact 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 5 cm³ d'une solution d'iode N/10 et en titrant par l'hyposulfite de sodium N/10. Soit N cm³.

Un atome de bismuth correspondant à 3 atomes d'iode, la quantité de métal contenue dans la prise d'essai est donc $(N-n) 0,00696$.

Voici quelques-uns des résultats que nous avons obtenus :

Quantité de bismuth mise en expérience (en gr)	Iode combiné en cm ³ N/10	Quantité de bismuth retrouvée
0,0188	2,70	0,0187
0,0376	5,40	0,0376
0,0345	4,95	0,0344

Application de la méthode au dosage du bismuth dans les médicaments.

Nous avons appliqué le procédé que nous venons de décrire au dosage du bismuth dans certains médicaments.

A) *Sous-nitrate de bismuth.* — On pèse quelques décigrammes du produit que l'on dissout dans de l'acide azotique au quart environ et on complète à 25 cm³ dans un ballon jaugé. Un cm³ de cette solution est introduit dans un tube conique à centrifuger avec 5 cm³ de solution de formol à 40 0/0 et 5 cm³ de lessive de soude. Après mélange, on plonge le tube dans un bain-marie bouillant pendant une demi-heure. Il est bon d'ajouter au bout de un quart d'heure 1 cm³ de solution de formol pour compenser l'élimination par suite de la température. On laisse ensuite refroidir et on centrifuge. La suite des opérations s'effectue comme précédemment.

B) *Carbonate de bismuth.* — Comme pour le sous-nitrate, on prend quelques décigrammes de produit que l'on introduit dans un ballon jaugé de 25 cm³. On complète avec de l'acide azotique au quart. On mesure 1 cm³ de cette solution que l'on verse dans un tube conique à centrifuger. Après avoir ajouté du formol et de la soude on continue le dosage comme précédemment.

C) *Sous-gallate de bismuth.* — Comme pour les dérivés précédents on pèse quelques décigrammes de produit que l'on introduit dans un ballon jaugé de 25 cm³. On ajoute de l'acide azotique au quart et on complète à 25 cm³. On prélève 1 cm³ de cette solution et on exécute le dosage comme précédemment.

Voici les résultats que nous avons obtenus sur des échantillons de ces différents sels de Bismuth. (On trouvera comparativement les résultats des dosages effectués selon la méthode du Codex.)

Produit examiné	Prises d'essai	Iode combiné en cm ³ N/10	Pourcentage en Bi ₂ O ₃ Codex	D'après iode
Sous-nitrate	0,015	1,55	0/0	0/0
Carbonate	0,017	1,80	80	79,4
Dermatol (sous-gallate).....	0,020	1,35	89	88,9
			52,1	52,3

(1) CODEX, p. 114. — (2) TREADWELL, *Chimie analytique II*, p. 170 (Édition française, 1943). — (3) LUFF, *Z. Anal. Chem.*, 1933, **63**, n° 9, 330. — (4) FUNAKOSHI, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 1935, **10**, 359. — (5) SCHÖLLER et BAUDE, *Analyst.*, 1937, **62**, 533-537. — (6) CANNARI et BIGALLI, *Ann. Ch. Applicata*, 1936, **20**, n° 10, p. 455. — (7) GAPTCHENKO et SCHÖNTZIS, *J. Prikl. Khim.*, 1936, **9**, 544 (cité d'après *Chimie et Industrie*, 1937 (1), **87**, 747 D). — (8) VANINO et TREUBERT (d'après Treadwell, *Chimie analytique II*, p. 171). — (9) KIRILLOV, *J. Prikl. Khim.*, 1936, **9**, n° 5, p. 936. — (10) STRAUB, *Z. Analyst. Chem.*, 1929, **76**, n° 3-4, 108-112. — (11) LÉGER, *Bull. Soc. Ch.*, 1889, p. 50-91; PICON, *J. Ph. Ch.*, 1934, **(8)**, **20**, 49. — (12) FABRE et OKAC, *J. Ph. Ch.*, 1937 (2), p. 433. — (13) F. FOURNEAU, *C. R. Acad. Sc.*, 1925, **181**, 610-611. — (14) PLANES, *J. Ph. Ch.*, 1903. — (15) YAMAMOTO, *Sc. Papers Inst. Phys. Ch. Research*, 1937, **88**, 732-738. — (16) FABRE et PICON, *J. Ph. Ch.*, 1928, **11**, 249-297; SCHLOCH et BROWN, *J. of Am. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 1660; VALLÉE et DUJARDIN, *Prat. Med. Fr.*, 1923. — (17) CHOLAK, *Ind. Eng. Chem.*, 1937, **9**, n° 1, p. 26-27. — (18) RUPP et HAMAM, *Z. Anal. Chem.*, 1931, **87**, n° 1-2, 31-35).

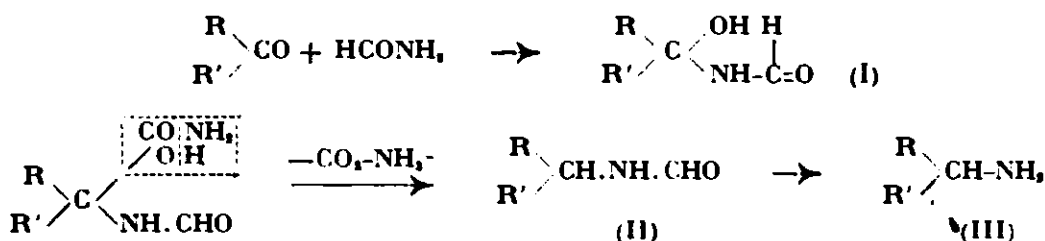
(**) Après disparition de la teinte bleue, il reste une coloration orangée due à la dissolution de l'iodure de bismuth dans l'iodure de potassium de la liqueur d'iode.

N° 89. — Action du formiate d'ammonium sur quelques cétones aliphatiques;
par J. DŒUVRE et J. L. COURTOIS (29.1.44).

Il est fait application de la réaction de Leuckart, c'est-à-dire l'action du formiate d'ammonium, sur quelques cétones aliphatiques en particulier sur la butyrone et sur la méthyl-nonylcétone, ce qui permet d'aboutir respectivement à l'amino-4 heptane et à l'amino-2 undécane: ce dernier composé, qui est l'isoundécylamine, est un corps capillairement très actif.

Les cétones soumises à l'action du formiate d'ammonium, à une température de l'ordre de 180°, se transforment en dérivés formylés à partir desquels on obtient par hydrolyse des amines primaires correspondant aux cétones: c'est la réaction de Leuckart (1). Cette méthode a donné lieu à un grand nombre d'applications satisfaisantes dans les séries cyclanique et cyclique; tandis que dans la série aliphatique, elle a été peu utilisée: l'acétone n'a donné que des produits complexes (2); la diéthylcétone (3) et la pinacolone (4) ont toutefois permis d'arriver à un résultat positif, ce qui nous a incités à essayer quelques autres cétones aliphatiques.

Il apparaît nettement que l'agent actif dans cette réaction est la formamide qui prend naissance au cours du chauffage du formiate d'ammonium; d'ailleurs, dans plusieurs cas cette amide a été substituée avec succès au formiate lui-même (4,6 à 10,24). Pour expliquer le mécanisme de cette réaction on peut supposer que la formamide se fixe sur la fonction cétone pour former le composé (I) possédant un hydroxyle tertiaire, sur lequel l'amide en excès va jouer le rôle de réducteur en le remplaçant par un atome d'hydrogène, tandis qu'il prend naissance une molécule de CO₂ et de NH₃: de là le dérivé formylé (II) qui, par hydrolyse, conduit à l'amine primaire (III):



La transformation du formiate en formamide exige une température assez élevée nettement supérieure à 100°, et d'autre part, l'action réductrice de cette amide semble se faire seulement à une température élevée de l'ordre de 180°, ce qui permet d'expliquer les insuccès constatés avec les cétones ayant un point d'ébullition trop bas. Nous avons fait agir directement la formamide, préparée à part, sur deux cétones de ce genre: la méthylisopropylcétone (Eb = 94°) et la méthylisobutylcétone (Eb = 117°) qui ont été maintenues, dans ces conditions, à l'ébullition pendant plusieurs heures. Nous avons eu des résultats assez complexes dont l'étude n'a pas été poussée très loin, et dans lesquels la proportion d'amine ayant pris naissance semble de prime abord assez faible.

En revanche, l'action du formiate sur deux autres cétones bouillant plus haut: butyrone (Eb = 144°) et méthyl-nonylcétone, nous a permis d'aboutir avec des rendements acceptables à des amines primaires.

Le mode opératoire employé est celui d'Ingersoll et de ses collaborateurs (4,5,15): il consiste à chauffer le formiate d'ammonium solide, pris à raison de 3,5 à 4 molécules pour une molécule de cétone; l'eau formée par la transformation progressive du formiate en formamide s'échappe au travers d'une petite colonne de rectification, entraînant une fraction de la cétone qui, après avoir été séparée de l'eau, est remise de temps à autre en réaction. Après quelques heures la distillation de l'eau cesse, la température dans le vase réactionnel s'élève et le mélange devient homogène; on maintient la température vers 175°-180° pendant 4 à 5 heures environ, jusqu'à cessation d'entraînement d'une matière solide blanchâtre constituée par un sel d'ammonium. L'addition d'eau fait séparer le dérivé formylé qui est ensuite hydrolysé par chauffage à l'ébullition durant 40 minutes avec de l'acide chlorhydrique (100 cm³ d'acide concentré pour une molécule de cétone): de là une solution de chlorhydrate d'amine qui soumise éventuellement à un entraînement par la vapeur d'eau peut être dépouillée de la cétone non combinée, ensuite l'addition de soude libère l'amine.

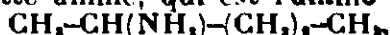
Amino-4 heptane. — Cette amine a déjà été préparée par la réduction de l'oxime de la butyrone (18 à 21). Nous l'avons obtenue à partir de cette cétone même avec un rendement de 40 0/0; elle se carbonate très facilement à l'air, et se présente comme un liquide incolore, à odeur ammoniacale, donnant une coloration rouge avec le réactif de Sivadjian (14) (solution de tétrachloroquinone dans l'épichlorhydrine). Le dosage de la basicité indique pour une mol/g la consommation de 977 cm³ d'acide ClH normal, en présence de rouge de méthyle.

Les propriétés physiques sont les suivantes :

$E_{b_{110}}$: 140°-141° corr.; $d_4^{15} = 0,771$; $n_D^{15} = 1,4212$; d'où R_m observée = 37,39; R_m calculée = 37,75.

Le chlorhydrate, préparé à partir de l'amine sous l'action de ClH aqueux, est, après évaporation de l'eau, soumis à deux cristallisations successives, d'abord dans un mélange d'alcool méthylique et d'éther, puis dans l'acétone. Il fond sur le bain de mercure à 247°, ce qui est en accord avec les essais antérieurs (18 à 22).

Isoundécylamine. — Cette amine, qui est l'amino-2 undécane,



a été déjà obtenue par la réduction de l'oxime de la méthylnonylcétone (11 à 13). Nous l'avons préparée, par l'action du formate d'ammonium sur la cétone même, à raison de 18 g d'amine pour 52 g de cétone.

L'*isoundécylamine* se présente comme un liquide incolore, d'odeur ammoniacale atténuée, se carbonatant rapidement à l'air. Elle donne les réactions des amines primaires : coloration rouge avec le réactif de Sivadjan; coloration rouge violet avec le nitroprussiate de sodium et l'acétone. Le dosage de la basicité, en présence de phénolphthaléine, indique pour 1 mol/g la consommation de 9870 cm³ de ClH $n/10$.

Les constantes physiques présentent les valeurs ci-après :

$E_{b_{11}}$: 104°-105° corr.; $d_4^{16} = 0,792$; $n_D^{16} = 1,4349$; $n_D^{16} = 1,4372$; $n_D^{16} = 1,4429$.

	C	D	F	F-C
R_m observée $\frac{n_2-1}{n_2+2} \frac{M}{d}$	56,39	56,65	57,29	0,90
R_m calculée	56,16	56,42	57,06	0,90
Exaltation moléculaire.....	0,23	0,23	0,23	
Exaltation spécifique	0,13	0,13	0,13	

Dispersion spécifique, $10^4 (n_f - n_e)/d = 101$

Dispersion spécifique relative (16,) $10^4 (n_f - n_e)/(n_e - 1) = 184$ (*)

Tension superficielle (**), $\gamma_{17} = 28,6$ dyn/cm; d'où parachor observé = 501; parachor calculé = 493.

L'activité capillaire, à l'égard de l'eau, a été examinée tant à partir de l'amine libre que de quelques dérivés : chlorhydrate, sulfamate. Les mesures de tension superficielles ont été faites, sur des solutions aqueuses, à l'aide d'un compte-gouttes de Duclaux, maintenues à la température de 17°, et en employant comme liquide de comparaison l'eau elle-même. Il a été pesé, à chaque essai, 20 gouttes dont la durée d'écoulement atteint au moins trois minutes; nous avons réuni les résultats dans le tableau ci-après :

Concentration en gramme dans 1.000 parties de solution	Tension superficielle (dyn/cm)	Abaissement relatif 0/0
Amine libre, 0	72,2	
Amine libre, 0,06	49	33
Amine libre, 0,22	28,5	62
Amine libre, 0,22 + $ClNa$, 10	27	64
Chlorhydrate d'amine, 5	43	41
Chlorhydrate d'amine, 15	29	61
Chlorhydrate d'amine, 30	29	61
Chlorhydrate d'amine 15 + ClH , 8.....	27	64
Sulfamate d'amine, 2,3	55	25
Sulfamate d'amine, 4,7	46	37
Sulfamate d'amine 10	33	55
Sulfamate d'amine 1,5 + acide sulfanique, 1	57	22

L'inspection de ce tableau montre que l'amine libre a une activité capillaire marquée, activité qui est moindre dans le cas de certains dérivés de salification; on constate qu'elle persiste en milieu acide. Le mélange ci-dessus mentionné de chlorhydrate et d'acide chlorhydrique additionné de son volume de glycérine permet d'ailleurs de souffler aisément des bulles.

En outre, nous avons préparé quelques dérivés cristallisés de l'amine savoir : le chlorhydrate, déjà connu (11), qui, après cristallisation dans l'alcool et dans l'éther fond à 84°; le dérivé acétylé (11), à partir d'une solution hydroalcoolique

(*) La dispersion spécifique relative montre, pour les amines primaires aliphatiques, la valeur moyenne : 185. La présence d'un noyau aromatique en augmente notablement la valeur, ainsi pour le composé $C_6H_5-CH(NH_2)-CH_3$ elle atteint 294. Dans le groupe aromatique la forme structurale exerce une telle influence que l'établissement d'une valeur moyenne semble quelque peu illusoire.

(**) Mesurée par la méthode de pesée des gouttes avec le benzène comme corps de référence.

à 50 O/0, qui fond à 57°-58°; le dérivé benzoylé qui, mis à cristalliser successivement dans l'éther de pétrole et dans l'alcool méthylique, fond à 83°-84° (11,17).

Action sur des cétones non saturées. — La réaction de Leuckart semble avoir été rarement appliquée à de telles cétones. Nous-mêmes, avec J. Poizat (24), avons fait agir la méthylhepténone naturelle avec la formamide, ce qui nous a conduits normalement au dérivé formylé non saturé. Mais nous avons pensé qu'il serait intéressant de mettre en jeu une cétone α -éthylénique qui présente plus de singularité, et nous avons fait choix de l'oxyde de mésityle. Comme cette cétone non saturée à un point d'ébullition assez bas (130°), nous avons conduit notre essai non plus avec du formiate mais avec de la formamide. A cet effet, nous chauffons 33 g d'oxyde de mésityle avec 58 g de formamide; le mélange est d'abord jaune clair puis devient rouge orangé, et on remarque qu'il distille entre 54° et 66° environ 10 g d'un liquide incolore que nous avons reconnu être de l'acétone. Si l'on continue le chauffage le liquide brunit, puis vers 160° se décompose. Après élimination de la formamide par distillation il reste un résidu à partir duquel, en premier examen, nous n'avons obtenu aucun produit défini.

Dans cette réaction, il semble possible d'envisager qu'il y ait eu fixation d'eau sur l'oxyde de mésityle pour former du diacétonealcool qui se dédoublerait aisément en deux molécules d'acétone. Quant au produit résiduel il pourrait comprendre des dérivés de condensation de l'oxyde de mésityle, ou bien des dérivés pyridiques comme il en a été signalé à partir de l'acétone et du formiate d'ammonium par Leuckart (2), ou par condensation d'amide avec l'acétone par Pictet et Stahelin (23). Nous nous proposons de revenir ultérieurement sur cette question.

(1) LEUCKART, *Ber.*, 1885, 18, 2341; 1886, 19, 2128; 1887, 20, 104; 1889, 22, 1409-1851. — (2) LEUCKART, *J. prak. Chem.*, 1890, 41, 330. — (3) WALLACH, *Ann.*, 1905, 848, 59. — (4) INGERSOLL, BROWN, KIM, BEAUCHAMP, JENNINGS, *J. amer. chem. Soc.*, 1936, 58, 1808. — (5) INGERSOLL, *Organic syntheses*, 1937, 17, 76. — (6) E. OTT, *Ann.*, 1981, 488, 193; *J. prak. Chem.*, 1941, 158, 302. — (7) WEGLER, *Ber.*, 1935, 68, 1057; 1936, 69, 2073. — (8) NOVELLI, *J. am. chem. Soc.*, 1939, 61, 520. — (9) MINGOIA, *Chem. Zentr.*, 1940, II, 1472. — (10) SCHIEDT, *J. prak. Chem.*, 1941, 157, 203. — (11) PONZIO, *Gazz. Chim. Italiana*, 1894, 24, II, 277. — (12) MANNICH, *Ber.*, 1902, 35, 2145. — (13) THOMS, MANNICH, *Ber.*, 1903, 86, 2554. — (14) SIVADJIAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 623. — (15) DICKSON, INGERSOLL, *J. amer. chem. Soc.*, 1939, 61, 2479. — (16) DÆUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 224. — (17) DE PAOLINI, RIBET, *Gazz. chim. Italiana*, 1932, 62, 1041. — (18) NOYES, *Am. chem. Journ.*, 1893, 15, 542. — (19) KISHNER, *Chem. Zentr.*, 1900, I, 653. — (20) MAILHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1914, 15, 327. — (21) VAVON, BOURGEOIS, *C. R.*, 1936, 202, 1593. — (22) PYMAN, *J. Chem. Soc.*, 1914, 108, 859. — (23) PICTET, STAHELIN, *C. R.*, 1916, 162, 876. — (24) DÆUVRE, J. POIZAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 438.

(Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 90. — Dosage de très petites quantités d'arsenic; par L. BERTIAUX (2.244).

Les très petites quantités d'arsenic ne peuvent être dosées exactement que par néphélométrie, soit après précipitation à l'état de sulfure, d'iodure, soit à l'état d'arsenic métallique.

La présente méthode utilise la précipitation d'un iodosulfure d'arsenic composé qui présente une sensibilité beaucoup plus grande que les précédents.

La réaction est spécifique de l'arsenic; les métaux en petites quantité (Sb-Pb-Bi-Sn-Cu-Cd-Co-Zn-Ni) ne gênent pas la réaction.

Méthodes volumétriques.

L'arsenic se trouve généralement en petites quantités dans bien des métaux et alliages; les méthodes gravimétriques et volumétriques perdent de leur intérêt pour ce dosage parce qu'elles manquent de sensibilité.

Méthodes néphélométriques.

On a donc recours à des méthodes néphélométriques très sensibles et spécifiques de l'arsenic.

Trois méthodes sont déjà utilisées. Nous allons les passer en revue. Nous pouvons les classer dans l'ordre suivant, en tenant compte de leur sensibilité :

- 1° Méthode au sulfure d'arsenic;
- 2° Méthode à l'iodure d'arsenic;
- 3° Méthode à l'arsenic métallique.

Dans l'application de ces méthodes on utilise la distillation préalable de l'arsenic, à l'état de chlorure arsénieux; en principe, après cette distillation, le distillat doit être exempt de composés métalliques réagissant avec les réactifs utilisés.

Dans la première méthode, il suffit d'ajouter au distillat une solution saturée d'acide sulfhydrique fraîche et de comparer le trouble jaune produit par le sulfure d'arsenic; la coloration est nette mais la sensibilité est limitée à 0,0001 g de AS pour un volume de 100 cm³.

La seconde méthode est très sensible mais elle a l'inconvénient d'être influencée par l'oxygène de l'air.

En effet, en présence de l'air, l'iodure de potassium (ou de sodium) donne toujours des traces d'iode libre qui peuvent fausser les résultats de l'analyse.

La troisième méthode est également très sensible; elle présente cependant l'inconvénient de ne pas précipiter tout l'arsenic à l'état métallique, une partie de celui-ci pouvant passer à l'état d'arsénite.

Nouvelle méthode.

Nous avons mis au point une méthode très sensible permettant le dosage quantitatif de l'arsenic par néphélométrie.

Cette méthode a beaucoup d'analogie avec la seconde méthode car c'est l'iodure de potassium ou de sodium qui est utilisé comme réactif mais celui-ci est mélangé au préalable avec du sulfite de sodium pour éviter la formation d'iode libre.

Dans cette méthode, la solution arsénieuse à examiner n'a pas besoin d'être chauffée, opération toujours dangereuse pour l'arsenic dans un milieu aussi riche en acide chlorhydrique.

Principe.

Cette méthode consiste à ajouter à la solution arsénieuse un mélange de sulfite de soude et d'iodure de potassium, en solution aussi concentrée que possible, pour ne pas étendre trop la solution dont la concentration en HCl doit être égale ou supérieure à $d = 1,15$.

Le précipité qui se forme très lentement ne présente pas la coloration de l'iodure d'arsenic (rouge) mais celle d'un blanc jaunâtre pour de très petites quantités. Pour des quantités importantes sa couleur est orangée.

La sensibilité de la réaction permet de déceler 1/100^e de mg d'arsenic dans 100 cm³ de solution. Le précipité reste très longtemps en suspension et ne semble pas se redissoudre si l'on dilue la solution après une demi-heure de précipitation. Le précipité est un iodosulfure d'arsenic dont la composition correspond à la formule $I_3S_2As_2$.

Les métaux suivants, en petites quantités, ne gênent pas la réaction :

Sb-Pb-Bi-Sn-Cu-Cd-Co-Zn-Ni.

Mode opératoire.

La solution chlorhydrique provenant de la distillation de l'arsenic est additionnée de 20 cm³ d'un mélange à parties égales de sulfite de sodium et d'iodure de potassium (ou de sodium) (*) dans l'éprouvette même dans laquelle cette solution a été recueillie; transvaser dans un bécber de 500 cm³ environ; laver succinctement avec 30 cm³ d'eau maximum. Mélanger et laisser en repos pendant une demi-heure.

Préparer pendant ce temps une série de vases dans lesquels on introduit des quantités croissantes d'arsenic; y verser 110 cm³ d'acide chlorhydrique $d = 1,15$ puis 20 cm³ du mélange de sulfite de sodium et d'iodure de potassium ou de sodium.

Laisser en repos pendant une demi-heure puis comparer le contenu du bécber contenant l'analyse, avec les différents types préparés comme il est dit plus haut.

Domaine d'utilisation.

Cette méthode permet le dosage d'arsenic jusqu'à 2 mg environ dans la prise d'essai: on peut encore augmenter ce domaine d'utilisation et le faire passer à 8 mg d'arsenic environ, en diluant analyse et types, mais seulement après un repos de une demi-heure, avec 3 ou 4 fois son volume d'eau. Si l'on possède un colorimètre à double cellules photoélectriques, cette comparaison se fait après avoir établi au préalable une courbe des teneurs en arsenic en fonction de la compacité du précipité formé dans les conditions ci-dessus indiquées.

Laboratoire Central
de la Compagnie française des Métaux.

(*) Iodure de potassium ou de sodium, solution à 10 0/0. Sulfite de sodium, solution à 10 0/0.

**N° 91. — Dosage d'un mélange d'acétone et d'acide acétylacétique;
par H. CARON, D. RAQUET et M. FLOUQUET (8.1.44).**

Pour doser un mélange d'acétone et d'acide acétylacétique, les auteurs, au lieu de séparer l'acétone par distillation dans le vide ou à l'aide d'un courant d'air, préconisent un procédé basé sur l'extraction chloroformique en milieu chloruré.

Pour doser un tel mélange on emploie ordinairement, soit la méthode d'Emmelen et Schliep, soit celle de Folin, soit celle d'Engfeldt.

Emmelen et Schliep dosent la totalité des corps cétoniques par distillation du liquide primitif en milieu acide, puis effectuent, de la même façon, un titrage d'acide acétylacétique sur une autre partie de la solution après en avoir chassé l'acétone par distillation dans le vide à une température égale ou inférieure à 34°. L'acétone est alors calculée par différence.

Folin après avoir, comme précédemment, dosé la totalité des corps cétoniques par distillation en milieu acide, pratique le dosage de l'acétone seule en l'entraînant par un courant d'air de sa solution préalablement saturée de chlorure de sodium et additionnée d'acide oxalique ou d'acide phosphorique pour l'isoler de ses combinaisons éventuelles. Quant à l'acide acétylacétique, il peut être déterminé, soit sur le liquide privé d'acétone, soit par différence entre le résultat trouvé pour l'acétone seule et celui obtenu par le titrage de la totalité des corps cétoniques.

Enfin Engfeldt, après avoir dosé l'ensemble des corps cétoniques comme les auteurs précédents, évalue dans un second essai l'acétone seule après avoir détruit l'acide acétylacétique par oxydation permanganique en milieu acétique.

Nous avons pensé qu'au lieu d'enlever l'acétone par distillation dans le vide ou par un courant d'air, on pouvait la séparer du mélange par un dissolvant approprié : parmi les dissolvants que les circonstances actuelles nous ont permis de nous procurer, c'est le chloroforme qui nous a paru le plus pratique et qui nous a donné les meilleurs résultats.

En faisant l'extraction dans la solution après saturation par le chlorure de sodium l'acétone est complètement enlevée par le chloroforme et, si d'autre part, on a soin d'alcaliniser pour salifier l'acide acétylacétique, celui-ci ne se dissout pas.

L'acétone est alors dosée dans la solution chloroformique, quant à l'acide acétylacétique il est déterminé par différence entre l'acétone totale provenant d'une distillation en milieu acide et l'acétone préexistante trouvée par le dosage dans la solution chloroformique. Si l'on ne disposait que d'une petite quantité de liqueur primitive, on pourrait évaluer l'acide acétylacétique sur le résidu de l'extraction chloroformique.

MODE OPÉRATOIRE. — Extraction. — Introduire 10 à 20 cm³ du mélange dans une ampoule à décantation, les additionner de chlorure de sodium à la dose de 3 g pour 10 cm³. Agiter jusqu'à dissolution, puis alcaliniser par de la lessive de soude à 30 0/0 à raison de 1 cm³ pour 10 du mélange. Ajouter 10 cm³ de chloroforme et agiter vigoureusement pendant quelques instants. Laisser reposer, décantier le chloroforme et faire deux nouvelles extractions avec chaque fois 5 cm³ de solvant.

Dosage de l'acétone. — Dans un grand Erlenmeyer mettre une partie aliquote du soluté chloroformique : 25 ou 10 cm³ suivant la richesse présumée en acétone du mélange. Ajouter 30 à 40 parties d'eau au minimum, 10 cm³ de potasse ou de soude à 10 0/0 et une quantité connue et en excès de solution décimale d'iode (par exemple 20 cm³ pour une dose d'acétone ne dépassant pas 15 mg dans la prise d'essai chloroformique). Laisser en contact 10 minutes en agitant fortement de temps en temps. Acidifier alors par environ 15 cm³ d'acide chlorhydrique 1/5 et doser par une solution décimale de thiosulfate. Il faut avoir soin d'agiter énergiquement surtout à la fin pour mettre bien en contact l'iode avec le thiosulfate. Le terme de la réaction est apprécié facilement à l'aide de l'empois d'amidon.

Faire un essai témoin en opérant dans les mêmes conditions avec une quantité égale de chloroforme et déduire la quantité d'iode absorbé dans cet essai de celle trouvée lors du dosage de l'acétone dans le chloroforme.

Cet essai témoin est effectué parce qu'en faisant agir de l'iode sur du chloroforme en milieu alcalin une certaine quantité d'iode disparaît en oxydant le formiate résultant de l'action de l'alcali sur le chloroforme, l'iode ainsi absorbé croît avec la quantité d'alcali utilisé et le temps de contact. Dans les conditions où l'on opère : 10 cm³ de soude ou de potasse à 10 0/0 et 10 minutes de contact, il disparaît environ 0,1 cm³ d'iode N/10. A la rigueur on peut donc négliger l'essai témoin et déduire cette quantité.

A 1 cm³ de liqueur décimale d'iode disparu correspond 0,967 mg d'acétone.

Dosage de l'acétone totale. — 100 cm³ du mélange, ou une quantité connue diluée à 100 cm³, sont mis dans un ballon de 400 à 500 cm³ et additionnés de 1 cm³ d'acide phosphorique. On adapte ce ballon à un réfrigérant descendant et on distille en recueillant dans une érouvette graduée contenant 5 cm³ d'eau distillée, jusqu'à

ce qu'il soit passé 25 cm³ de liquide. Le tube de dégagement plongeant dans l'eau pour éviter des pertes par volatilisation. Les 30 cm³ de liqueur renferment les 95/100 (1) de l'acétone totale primitivement contenue dans la prise d'essai chloroformique. Sur une partie aliquote, on effectue le dosage iodométrique habituel et, lors des calculs, on multiplie les résultats trouvés par le facteur 100/95.

Dosage de l'acide acétylacétique. — La teneur en acide acétylacétique, exprimée en acétone, est donnée par la différence entre le chiffre trouvé pour l'acétone totale et celui obtenu par dosage dans le chloroforme.

Voici quelques résultats fournis par cette méthode sur des mélanges de quantités connues d'acétone et d'acide acétylacétique, ce dernier étant évalué en acétone.

Mélange contenant en mg	Distillation acide en mg	Extraction chloroformique en mg	Acide acétylacétique par différence en mg
Acétone totale.....	53,5		
— préformée.....	10,9		
Acide acétylacétique.....	42,6	10,9	43,4
Acétone totale.....	94,5		
— préformée.....	51,9		
Acide acétylacétique.....	42,6	52,7	42,7
Acétone totale.....	137,6		
— préformée.....	52,5		
Acide acétylacétique.....	85,1	55,1	82,3
Acétone totale.....	145,8		
— préformée.....	103,2		
Acide acétylacétique.....	42,6	100,6	42,9

Des essais comparatifs ont montré que la méthode basée sur l'extraction chloroformique donne des résultats aussi exacts que ceux fournis par le procédé Engfeldt, tout en étant d'une exécution plus rapide et de meilleurs résultats que ceux obtenus par la méthode de Folin qui, pour l'acétone préformée, accuse des doses généralement un peu faibles, par suite probablement du fait que l'auteur fait agir l'acétone sur un hypoiodite alors que, d'après la remarque de Hatcher et Horword, il faut dans le dosage iodométrique de l'acétone ajouter l'iode au mélange d'acétone et d'alcali.

(1) D'après les essais que nous avons effectués il passe dans ces conditions, en moyenne, 95/100 de l'acétone contenue dans le liquide soumis à la distillation.

N° 92. — Recherches sur des composés organométalliques. IV. Quelques sels d'éthyl- et de phénylmercure; par P. RUMPF (22.12.43).

Étude des divers cas pouvant se présenter lors de la transformation des mélanges d'halogénures organomercuriques en sels purs. A titre d'exemples, sont décrites les préparations de l'iodure, du nitrate et d'un phosphate d'éthylmercure. Indications sur les sels de phénylmercure.

Au cours de cette suite de recherches (1), j'ai montré que des mélanges d'halogénures d'alcoylmercures sont aisément obtenus par action du chlorure mercurique sur les bromures d'alcoylmagnésium et peuvent être directement utilisés pour la préparation des produits antiseptiques qui résultent de la condensation des hydroxydes organomercuriques avec les mercapto-acides. J'ai décrit en outre la transformation de ces mélanges en halogénures purs.

Le présent travail souligne que la synthèse organomagnésienne convient encore dans le cas des sels d'arylmercures, ce qui peut être intéressant lorsqu'on veut avoir un isomère qui ne se forme pas par mercuration directe.

Les modes opératoires mis au point antérieurement fournissent, à l'état pur, n'importe quel sel organomercurique insoluble à froid, dans l'eau et dans l'alcool (exemple de l'iodure d'éthylmercure). Si l'hydroxyde lui-même est peu soluble, comme ceux du dodécylmercure et des homologues supérieurs précédemment étudiés, il est facile de l'isoler, de le purifier et de le transformer, par neutralisation, en un sel quelconque. Ces opérations sont plus délicates lorsque le cation organométallique donne un hydroxyde beaucoup plus soluble que les halogénures : nous en verrons un exemple à propos du phosphate di-éthylmercurique.

Pour préparer un sel organomercurique nettement soluble dans l'eau, si l'on dispose d'un sel d'argent correspondant qui puisse être mis en solution dans l'alcool dilué, il est particulièrement avantageux d'opérer par double décomposition en milieu hydro-alcoolique, à partir d'un léger excès du mélange d'halogénures. Cette méthode m'a fourni le nitrate d'éthylmercure pur, nécessaire pour une détermination électrométrique de la basicité de l'hydroxyde. Le procédé indiqué s'applique, sans grandes modifications, à l'acétate de phénylmercure (2). Il ne convient évi-

lement pas lorsque le sel d'argent, auquel on devrait avoir recours, est insoluble (cas des phosphates).

Certains sels d'éthylmercure, et notamment le phosphate di-éthylmercurique qui donne des solutions aqueuses concentrées et stables, exercent, sur la multiplication cellulaire, une action récemment mise en évidence dans divers laboratoires de physiologie végétale (3) (4) et comparable à celle de la colchicine. C'est cette considération qui m'a conduit à décrire un mode d'obtention du phosphate, applicable à l'échelle industrielle, malgré les difficultés inhérentes à ce cas particulier.

Il est désormais facile de disposer de tous les produits exigés par une étude physicochimique ou pharmacologique des composés dissymétriques du mercure, à caractère salin, ce qui nous permettra, par exemple, de les comparer aux dérivés analogues de l'étain, du germanium, du carbone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Iodure et nitrate d'éthylmercure. — Pour la préparation de l'iodure, j'ai repris le mode opératoire décrit, dans la première partie de cette suite de recherches sur des composés organométalliques, à propos du chlorure et du bromure d'éthylmercure pur² : action du nitrate d'argent sur la solution alcoolique bouillante du mélange d'halogénures, précipitation de la liqueur filtrée par un excès d'acide iodhydrique dilué. Le produit, soigneusement lavé, est épuisé, à 4 ou 5 reprises, par 250 cm³ d'alcool bouillant. Lamelles nacrées. F = 185°-186°. Rt : 90 0/0.

7,75 g du mélange d'halogénures ou, de préférence, 9 g d'iodure pur sont introduits dans 300 cm³ d'alcool. On ajoute 4,25 g de nitrate d'argent en solution dans 15 cm³ d'eau tiède et, après deux heures d'ébullition à reflux au bain-marie, 200 cm³ d'eau; puis, on chasse l'alcool. La liqueur, filtrée à froid, est évaporée à sec dans le vide et fournit un nitrate impur, grisâtre, fondant vers 80°. Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool éthylique. On peut lui faire subir une purification parfaite en le précipitant lentement, par l'éther de pétrole, de sa solution dans le minimum d'alcool méthylique pur. Après séchage sous vide, F. inst. vers 87°.

Phosphate di-éthylmercurique. C₄H₁₁O₄PHg₂. — Le mode opératoire précédent n'est pas applicable, à cause de l'insolubilité du phosphate d'argent. La meilleure préparation d'un phosphate d'éthylmercure consiste à traiter par l'acide phosphorique une solution alcoolique concentrée de l'hydroxyde. On obtient un rendement particulièrement élevé en travaillant dans l'alcool absolu. Même en présence d'un excès de cation organométallique, le phosphate di-éthylmercurique PO₄H⁻-(C₂H₅-Hg⁺), précipite seul, très pur.

L'hydroxyde a été isolé et purifié selon le procédé de Slotta et Jacobi (5, p. 283) : 15 g du mélange d'halogénures d'éthylmercure sont recouverts d'alcool méthylique et chauffés, pendant un quart d'heure, au bain-marie bouillant, avec 50 cm³ d'une solution à 40 0/0 de potasse caustique dans l'alcool méthylique. On filtre à chaud; on ajoute 12,5 cm³ d'eau, et chasse l'alcool méthylique à 60°, dans le vide. Si l'hydroxyde d'éthylmercure cristallise, on élimine tant bien que mal la majeure partie des halogénures alcalins et de l'excès de potasse, à l'état de solution concentrée. Dans tous les cas, on dissout ensuite l'hydroxyde dans 60 cm³ de pyridine sèche; après 10 minutes de repos à 70°, le reste de la lessive de potasse a précipité sous forme de gouttelettes. On décante, filtre sur fêna et chasse la pyridine dans le vide à 60°.

Le résidu huileux, très dense, faiblement coloré, peut être purifié d'après les indications de Slotta et Jacobi (nouvelle dissolution dans la pyridine et cristallisation), ou être directement utilisé pour la préparation du phosphate pur. On le dissout dans 20 cm³ d'alcool et on ajoute lentement, vers 60°, 2,75 g d'acide phosphorique à 90 0/0 étendu de 10 cm³ d'alcool. Après refroidissement, un abondant précipité est essoré, lavé à l'alcool et séché. F (déc.) = 173°-175°. Rt : 10,5 g (env. 75 0/0) (*). Une seule recristallisation dans 15 parties d'alcool absolu bouillant fournit un excellent rendement en phosphate rigoureusement pur. F (inst.) = 176°.

Analyse (dosage titrimétrique par l'acétate d'uranyle): trouvé P₂O₅ 13,1; calculés P₂O₅ 12,8, pour PO₄H⁻-(C₂H₅-Hg⁺)₂; 21,7, pour PO₄H₂-C₂H₅-Hg⁺; 9,06, pour PO₄-(C₂H₅-Hg⁺)₂.

Sels de phénylmercure. — La meilleure préparation des halogénures consiste à précipiter, au moyen des ions Cl⁻, Br⁻ ou I⁻, une solution d'acétate de phénylmercure, aisément obtenu par mercuration directe du benzène (5). Mais j'ai tenu à vérifier sur ce cas particulier la généralité de la méthode organomagnésienne. Rt : 55 0/0 par rapport au bromobenzène.

Les halogénures de phénylmercure étant très peu solubles dans l'alcool bouillant, on a intérêt, pour avoir le nitrate (F inst. vers 180°), à opérer la double décompo-

* On peut récupérer le cation éthylmercure des eaux-mères par précipitation à l'état de chlorure : 1,5

sition avec le nitrate d'argent au sein du solvant mixte alcool-benzène, déjà utilisé dans le cas des alcoylmercures à longue chaîne hydrocarbonée (1). Pour passer du mélange d'halogénures à l'hydroxyde ou à l'acétate beaucoup plus solubles, l'expérience montre qu'il convient de recourir à des modes opératoires comparables à ceux qui viennent d'être respectivement décrits à propos de l'hydroxyde (cf. 5. p. 287) et du nitrate d'éthylmercure. L'acétate est soluble dans le benzène et une cristallisation dans ce carbure fournit un produit très pur (F. : 148°-150°).

(1) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 9, 535-541; 661-667. — (2) R. OTTO, *J. prakt. Chem.* (2), 1870, 1, 179-186. — (3) J. E. SASS, *Phytopathology*, 1937, 27, 95-99. — (4) G. R. BATES, *Nature Lond.*, 1940, 145, 262-263. — (5) K. H. SLOTTA et K. R. JACOBI, *J. prakt. Chem.* (2), 1928, 120, 249-300. — (6) G. RIEDER et N. BLASI, *Ber.*, 1914, 47, 2748-2752.

(Institut de Chimie de Paris.
Laboratoire de Perfectionnement.)

**N° 93. — Dosage des composés organiques
au moyen de la spectrographie Raman; par Ph TRAYNARD (11.2.44)**

On sait que la théorie classique de l'effet Raman suppose que les vibrations émises par les molécules sont incohérentes. Elles sont, par conséquent, additives et par suite l'intensité du flux lumineux diffusé est proportionnel au nombre des molécules présentes dans le volumes diffusant.

Il s'ensuit donc que si l'on sait mesurer les flux lumineux émis par un certain tube contenant d'abord un corps pur A puis ensuite ce même corps A en présence d'un autre, quelconque d'ailleurs, on aura, en faisant le rapport des 2 flux la proportion de A présent dans le mélange.

Ceci suppose que l'on peut mesurer avec fidélité et précision le flux lumineux diffusé par un tube Raman au cours des deux opérations dont il vient d'être question. Pour ce faire, nous nous sommes arrêtés aux dispositions suivantes :

La raie excitatrice est la raie 4358 Å émise par un arc à mercure alimenté par une batterie d'accumulateurs. On attend avant de mettre une expérience en route que l'arc ait pris son régime normal de marche ce qui demande trois quarts d'heure environ. Le tube est toujours disposé dans la même position au sein de l'image de l'arc grâce à des repères convenablement choisis. Nous avons vérifié que, dans ces conditions, on pouvait obtenir une même valeur du flux diffusé pendant l'unité de temps pour 2 poses successives et que cette valeur ne dépendait pas de la durée des poses, ce qui montre que les fluctuations de brillance de l'arc sont négligeables par suite des temps de pose relativement longs nécessaires pour impressionner la plaque photographique.

La mesure des flux lumineux pose des problèmes plus délicats. Il faut tout d'abord éliminer l'effet de plaque ». Les plaques ne sont pas toutes semblables entre elles et l'étalonnage doit être fait sur chacune d'elles. Dans ce but on projette un spectre continu provenant d'une lampe à incandescence pendant des temps constants mais avec des fentes d'ouverture du spectrographe variables sur un certain nombre de plages dont les noircissements constitueront ensuite les noircissements étalons.

On aura donc, au-dessus de chaque raie Raman, une série de plages dont les noircissements correspondront à des flux de même longueur d'onde parfaitement connus en valeur relative.

Il faut ensuite tenir compte du fond continu qui accompagne toujours un spectre Raman. Ce fond continu n'est souvent pas assez intense pour impressionner visiblement la plaque car il reste dans la zone de « sous-exposition » mais le flux émis de cette façon vient s'ajouter au flux émis par effet Raman et fausse celui-ci. Il faut donc le mesurer afin de le retrancher du flux total. Dans ce but les spectres Raman sont enregistrés sur des plages ayant déjà été impressionnées par le flux lumineux qui produit le premier noircissement mesurable. On sera sûr d'avoir, de cette façon, un fond continu dont le noircissement viendra s'intercaler entre les noircissements de 2 plages étalons.

Les noircissements sont mesurés avec un microphotomètre enregistreur de Kipp and Zonen. On porte sur le même film enregistreur la courbe représentant le noircissement d'une raie Raman pour le corps pur, autant que possible la plus intense et la mieux dégagée, puis celle représentant le noircissement de la même raie dans le mélange et enfin les courbes de noircissements des plages étalons.

On peut dresser la courbe de noircissement de la plaque et interpoler sur cette courbe pour trouver la valeur du flux émis par effet Raman en soustrayant du flux total, le flux dû au fond continu.

Les applications ont été faites au pinène d'Alep et de Bordeaux en se basant sur la raie 1460 de double liaison, puis au mélange benzène-toluène en se basant sur la raie 522 du toluène. Ces résultats sont à paraître dans le prochain volume.

Numéro de plaque	Corps dosé	Corps mélangé à	Rapport des flux	
			trouvé	calculé
22	Pinène pur		1	1
24	Pinène	Tétrachlorure de carbone	0,68	0,65
25	Pinène	Tétrachlorure de carbone	0,50	0,50
	Pinène	Alcool éthylique	0,50	0,44
	Pinène	Nopinène	0,72	0,73
27	Pinène	Nopinène	0,72	0,74
28	Toluène	Benzène	0,29	0,29
	Toluène	Benzène	0,57	0,59
29	Toluène	Benzène	0,57	0,54
	Toluène	Benzène	0,29	0,28
34	Toluène	Benzène	0,88	0,90

On voit que l'accord est bon. L'erreur moyenne est de 2 0/0. Nous avons pu mesurer ainsi avec les plaques 25 et 27 la quantité de nopinène présente dans le pinène d'Alep, le chiffre trouvé, 26,50/0, est en bon accord avec celui fourni par un dosage polarimétrique.

Les diverses méthodes proposées précédemment (1) en vue de rendre l'effet Raman quantitatif exigent généralement que l'on prépare à l'avance des mélanges étalons et que l'on évalue une propriété caractéristique, rapport de l'intensité de 2 raies (2) par exemple en fonction de la concentration. Une pareille courbe une fois donnée, on peut faire un dosage des 2 corps particuliers en présence. Le cas des mélanges ternaires ou quaternaires nécessite généralement une modification de la méthode.

Au contraire, dans la méthode qui vient d'être exposée le corps en étude est dosé indépendamment des autres constituants du mélange, leur nombre importe peu et leur nature aussi. La seule condition est que le corps présente une raie Raman au moins suffisamment dégagée pour en permettre une photométrie exacte. Cette condition est généralement vérifiée si le mélange n'est pas trop riche en constituants.

Les dosages effectués par cette méthode présentent en outre l'avantage d'être assez rapides. Dans le cas des mélanges benzène-toluène, on peut obtenir les spectres nécessaires en 2 heures et dépouiller la plaque en 1 heure. Ce qui porte à 3 heures le temps nécessaire pour ce dosage. On a d'ailleurs avantage à bloquer sur une même plaque plusieurs dosages analogues puisqu'alors on gagne le temps perdu à l'étalonnage de la plaque (un quart d'heure) et surtout celui perdu à faire le spectre de référence du corps pur (45 minutes).

(1) On trouve une bibliographie complète de la question dans un article de J. GOUBEAU-Raman, *Spektralanalyse* extrait de *Physikalische Methoden der analytischen Chemie*, Leipzig, 1939, t. 3. — (2) DUPONT et DULOU, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1935, 2, 2156.

(Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale supérieure.)

N° 94. — La chimie du caoutchouc. L'interaction des corps éthyléniques et du caoutchouc; par Jean LE BRAS et Patrice COMPAGNON (11.12.43).

L'hydrocarbure caoutchouc est un composé éthylénique; comme tel, il doit être capable de réagir avec les corps oléfiniques à double liaison active, notamment ceux qu'on a coutume d'appeler « vinyliques ». De fait, on a trouvé que l'anhydride maléique, le nitrile acrylique, l'acide acrylique, entre autres, pouvaient se combiner à l'hydrocarbure caoutchouc. Cette addition est réalisable dans des conditions opératoires diverses: soit dans la masse même du caoutchouc, soit en solution, soit enfin en émulsion, c'est-à-dire au sein du latex.

Après avoir exposé les arguments prouvant que cette combinaison est effective, on fait un certain nombre de remarques générales sur les propriétés des produits fournis par les diverses modalités de la réaction et on émet quelques hypothèses sur leurs configurations.

Introduction. — On sait que l'hydrocarbure caoutchouc a une structure éthylénique; sa chimie, dont les premières bases ont été exposées en 1902 par C. O. Weber (1) et qui a fait l'objet, en 1930, d'une très importante mise au point de H. L. Fisher (2), présente, en conséquence, les caractères principaux de celle des dérivés éthyléniques:

- addition de l'hydrogène et des métalloïdes de la première famille (chlore et brome en particulier),
- addition d'hydracides,
- scission par l'ozone,
- au oxyda ion

— isomérisation au moyen de catalyseurs d'isomérisation des dérivés éthyléniques, tels l'acide sulfurique ou les chlorures métalloïdiques.

Mais, à côté de ces réactions générales, il en est d'autres qui se trouvent également en relation avec l'insaturation de la molécule et aussi avec sa structure macromoléculaire, et qui ont pris, dans le cas particulier de cet hydrocarbure, une importance primordiale, car ce sont elles qui conditionnent sa mise en œuvre et ses emplois.

Notamment, l'action du soufre provoque une modification fondamentale : la vulcanisation, qui fait passer le caoutchouc d'un état à prédominance plastique à un état à prédominance élastique et se traduit par une insolubilisation. La vulcanisation n'est d'ailleurs pas le fait du soufre seul et il a été montré que de nombreux autres agents sont, eux aussi, capables de vulcaniser le caoutchouc. Bien que Ch. Goodyear ait découvert cette réaction en 1839, l'accord ne s'est pas encore complètement établi sur son mécanisme, mais la tendance actuelle est cependant d'admettre qu'il consiste à transformer l'agglomérat de molécules filiformes en un réseau tridimensionnel.

Toutefois, il faut préciser que le terme « vulcanisation » est un mot technique qui doit être réservé à l'obtention de produits *élastiques* possédant un certain ensemble de propriétés; il n'englobe donc pas forcément toutes les modifications correspondant à un accroissement de la grandeur moléculaire par formation de ce que l'on pourrait appeler des anastomoses reliant les molécules filiformes primitivement isolées (*).

A l'opposé de ce genre de transformations, le caoutchouc peut présenter le phénomène inverse, c'est-à-dire une dégradation moléculaire, le produit obtenu étant constitué de molécules plus petites. Ce processus se ramène pratiquement à une autoxydation, de nombreux composés n'ayant d'autre effet que de la catalyser.

On doit noter accessoirement, que certains réactifs sont susceptibles d'intervenir dans un sens ou dans l'autre, selon les modalités de leur mise en œuvre. C'est, par exemple, le cas de l'oxygène agissant sur des solutions de caoutchouc : d'une manière à peu près générale, il provoque leur dégradation, ce qui se traduit par un abaissement de leur viscosité; mais il peut cependant, dans des conditions bien particulières, donner naissance à des gels (3).

Enfin, et c'est ce qui contribue à la complexité de la chimie du caoutchouc, non seulement l'intervention de causes en apparence souvent minimes peut entraîner des transformations opposées, mais encore, mises à part quelques exceptions, les réactions dont l'hydrocarbure caoutchouc est le siège ne sont pas simples : plusieurs effets s'exercent simultanément et provoquent finalement des modifications de natures chimiques mal définies (**). On a pu cependant parvenir empiriquement à les rendre reproductibles et à obtenir ainsi des produits de transformation utilisables : caoutchoucs chlorés, chlorhydratés, cyclisés, « isomérisés », oxydés, qui ont étendu les domaines d'application de cette matière aux peintures et vernis (caoutchouc chloré, rubbone, pliolite), aux poudres (plioform), aux feuilles transparentes (pliofilm), voire même aux fibres artificielles (tensolite).

Le caoutchouc et les composés éthyléniques.

La rapide esquisse que nous venons de donner de la chimie du caoutchouc résume les principaux points que l'on en connaissait en 1938. A cette date, Bacon et Farmer (5) décrivaient l'addition de l'anhydride maléique à cet hydrocarbure, addition réalisée en solution sous l'effet du peroxyde de benzoyle. Cette réaction constituait les prémices d'un nouveau chapitre important, mais dont le caractère éthylénique du caoutchouc laissait cependant pressentir l'existence : l'interaction avec des composés oléfiniques à double liaison active, notamment ceux qui sont désignés souvent sous le vocable de « vinyliques ».

En effet, on trouvait, en 1941, à l'Institut Français du Caoutchouc (6), que d'autres composés éthyléniques actifs, le nitrile acrylique en particulier, pouvaient dans certaines conditions se combiner à l'hydrocarbure caoutchouc lorsqu'on les polymérisait au sein du latex. On découvrait, à la même époque, que cette combinaison s'opérait également selon un processus tout à fait différent : par simple malaxage

(*) Remarquons qu'un tel effet peut être observé sans qu'il y ait obligatoirement combinaison au caoutchouc des réactifs mis en jeu.

(**) Cela explique que nous ayons employé, à dessein, le terme de « dégradation » et non pas celui de « dépolymérisation ».

De même le mot polymérisation ne peut ici être appliqué en toute rigueur pour exprimer l'accroissement de la grandeur moléculaire. Il serait désirable de disposer à cette fin d'un terme spécial, par exemple celui de *synèse* (du grec *σύνεσις* : union, jonction) qui a déjà été proposé par M. le professeur Ch. Dufraisse, dans le cas spécial des réactions de prosthèse-synèse (4), et pourrait être étendu à l'ensemble des phénomènes dans lesquels il y a union de molécules, sans considération du nombre et de la nature des liens impliqués. L'objectif correspondant serait : « synésique ».

du caoutchouc avec ces composés, phénomène particulièrement net dans le cas de l'anhydride maléique.

Il est essentiel de faire remarquer à ce propos que le malaxage, contrairement à ce que l'on a cru pendant longtemps, ne consiste pas simplement en un traitement mécanique. Les transformations observées font intervenir une action chimique, due à une oxydation par l'oxygène ambiant, oxydation qui se produit alors avec une intensité anormale; elle se traduit principalement, quand ce traitement est appliqué au caoutchouc seul, par un ramollissement de la masse dit « plastification », conséquence d'une diminution de la longueur des molécules.

Or, si l'on malaxe, non pas du caoutchouc seul, mais un mélange de caoutchouc et d'anhydride maléique (7) (8), on observe, à l'inverse de la plastification habituelle, une augmentation de la raideur de la masse, vraisemblablement attribuable à la création de molécules plus grosses par interaction entre les deux produits mis en œuvre. Le fait qu'une telle réaction entre doubles liaisons puisse être ainsi provoquée constitue un phénomène tout à fait nouveau, attribuable sans doute aux peroxydes qui prennent naissance au cours du malaxage du caoutchouc (9). On sait, en effet, que les peroxydes, puissants agents de dégradation dans l'autoxydation des corps éthyléniques, sont également des catalyseurs très employés de polymérisation.

Ainsi, la combinaison entre l'hydrocarbure caoutchouc et les composés éthyléniques actifs apparaît comme un phénomène général, pouvant être réalisé dans les diverses conditions habituellement mises en jeu pour ce genre de réactions :

- en solution : type anhydride maléique (5);
- dans la masse : type anhydride maléique par réaction au malaxeur (6);
- en émulsion : type nitrile acrylique-latex (6).

En ce qui concerne l'étude chimique de ce phénomène, il y a lieu de rappeler que, si l'on sait que la molécule d'hydrocarbure caoutchouc correspond à un polyisoprène et si l'on est d'accord pour admettre que c'est une macromolécule filiforme, on discute encore sur certaines particularités de sa structure. Nous ne pouvons, dans ces conditions, prétendre résoudre le problème beaucoup plus complexe de la constitution des combinaisons du caoutchouc avec d'autres corps éthyléniques et nous nous bornerons sur ce point à émettre quelques hypothèses. Les expériences décrites dans le présent travail ont eu pour buts principaux :

- 1° D'établir qu'il y a effectivement combinaison entre les composés éthyléniques considérés et le caoutchouc;
- 2° De préciser les caractères essentiels des différents produits obtenus selon les modalités de la réaction.

L'intérêt pratique présenté par l'obtention de composés de ce genre a déjà été exposé (7); nous n'y reviendrons pas ici.

Preuves de la combinaison des composés éthyléniques au caoutchouc.

On ne peut pas se baser sur le fait que les propriétés du caoutchouc se modifient, même dans une grande mesure, en présence d'une substance étrangère pour affirmer qu'il y a eu effectivement réaction avec cette substance. On sait, en effet, qu'un grand nombre d'agents sont capables d'entraîner des transformations profondes du caoutchouc, qui passe de l'état souple et élastique à un état dur, voire même cassant, mais thermoplastique. Ces produits de conversion conservent cependant la composition centésimale $(C_5H_8)_n$ et l'on dit que l'on a affaire à des réactions d'isomérisation (10), bien qu'en réalité la valeur de n varie aussi; le terme d'isomérisation reste cependant justifié, car il y a certainement modification de la structure.

Dans le cas qui nous occupe, les changements observés dans les propriétés du caoutchouc ne sont pas le fait d'une isomérisation: il s'agit d'une *combinaison* entre les composés éthyléniques considérés et le caoutchouc, comme le montrent les considérations suivantes :

1° *Réaction en solution* (*). — Bacon et Farmer étudiant l'action de l'anhydride maléique sur le caoutchouc en solution s'appuient, pour démontrer l'addition de ce réactif, sur l'augmentation de poids du caoutchouc précipité de la solution. L'agent précipitant employé est l'alcool éthylique: le caoutchouc doit donc précipiter et l'anhydride non combiné rester en solution. Cette preuve serait peut-être insuffisante s'il n'y avait que de petites quantités d'anhydride maléique mises en jeu; mais, comme les auteurs ont réussi à lixer, dans certaines conditions opératoires plus de 100 p d'anhydride maléique pour 100 p de caoutchouc, il ne peut pas subsister de doute sur la réalité de cette addition.

D'autre part, nous avons pu réaliser la même réaction en faisant agir en solution, non plus de l'anhydride maléique, mais du nitrile acrylique. Nous avons obtenu, en respectant certaines conditions opératoires (11), un produit soluble dans le benzène et contenant, d'après le dosage d'azote dans le produit sec, près de 10 O/O

(*) Les détails opératoires relatifs à ces diverses réactions sont indiqués dans l'expérience expérimentale.

de nitrile acrylique : or, il ne peut s'agir ni de nitrile acrylique simplement mélangé au caoutchouc et non combiné, car ce produit est très volatil (*), ni de nitrile acrylique polymérisé indépendamment du caoutchouc, car ce polymère est remarquable par son insolubilité dans les solvants (12).

2° *Réaction dans la masse.* — En l'absence de tout solvant, l'anhydride maléique se combine au caoutchouc par malaxage du mélange, ainsi qu'il l'a été indiqué plus haut, ou encore par simple chauffage en présence d'un catalyseur approprié, le peroxyde de benzoyle, par exemple. Ce deuxième cas se prête moins bien à l'étude car le peroxyde a dans ces conditions une action propre très marquée sur le caoutchouc seul (13), et il est difficile de faire une discrimination entre cette action et celle de l'anhydride maléique. Nous nous limiterons ici à l'examen du premier cas.

L'introduction de l'anhydride maléique dans le caoutchouc se fait directement au malaxeur sur un poids déterminé de gomme (8), en poursuivant le malaxage pendant une durée suffisante pour que la réaction soit achevée; l'augmentation du poids de la masse indique la quantité d'anhydride qui a été ajoutée (**). Par extraction acétonique il est aisé de séparer l'anhydride maléique qui n'a pas réagi et de le doser dans l'extrait. Ce que l'on retrouve ainsi ne correspond qu'à une petite fraction de la quantité introduite.

Par exemple, on a obtenu les chiffres suivants :

— anhydride maléique introduit : 12 p pour 100 de caoutchouc,
— anhydride maléique non combiné (dosé dans l'extrait) : 1,1 p pour 100 de caoutchouc;

la différence, soit 10,9 p. 100 de caoutchouc, représente la quantité d'anhydride maléique combiné.

Le produit de la réaction se prête mal, du fait de son insolubilité, aux déterminations chimiques, telles que mesure de l'indice d'acide ou de l'indice d'iode. Mais son analyse centisémale, qui n'a qu'une signification relative puisqu'elle ne s'adresse pas à un corps pur, atteste cependant des modifications profondes de sa composition chimique.

Caoutchouc combiné à l'anhydride (après extraction à l'acétone).....	C = 80,4 0/0
	H = 10,9 0/0
Caoutchouc témoin extrait à l'acétone.....	C = 85,9 0/0
	H = 11,7 0/0

La différence (6,3 0/0) entre les totaux C + H des deux échantillons peut être attribuée, en gros, à l'oxygène de l'anhydride combiné; elle correspond à 12,8 0/0 d'anhydride, ce qui est bien l'ordre de grandeur de la quantité trouvée pondéralement (10,9 0/0).

3° *Réaction en émulsion.* — Ici la combinaison est déterminée par addition d'un catalyseur, l'hydroperoxyde d'éthyle par exemple.

Des essais ont été effectués notamment en utilisant, au lieu d'anhydride maléique, le styrolène, l'acétate de vinyle, divers esters acryliques, les nitriles méthacrylique et acrylique. Il est beaucoup plus difficile ici que dans les cas précédents de prouver la réalité d'une combinaison du composé éthylénique au caoutchouc; en effet, tous ces composés peuvent, contrairement à l'anhydride maléique, se polymériser sur eux-mêmes et il est malaisé de faire une discrimination entre ce polymère et le produit d'addition au caoutchouc, tous deux prenant simultanément naissance dans des proportions relatives variables. C'est ainsi que, dans le cas que nous avons plus spécialement étudié : celui du nitrile acrylique, le polymère de ce composé est insoluble dans tout solvant; d'autre part, la réaction modifie le caoutchouc en lui conférant une insolubilité notable et qui ne permet plus de le dissoudre que dans des conditions telles (paradichlorobenzène bouillant, par exemple) que sa structure peut s'en trouver changée. Cette impossibilité de séparer le caoutchouc modifié du polymère de nitrile acrylique nous a donc empêchés d'acquiescer des preuves directes de la combinaison chimique du nitrile acrylique au caoutchouc (***).

En conséquence, nous avons seulement suivi la réaction, d'une façon expérimentale indirecte, en comparant l'action des solvants sur les produits résultant de la coagulation de deux catégories d'émulsions constituées :

— l'une, par du latex au sein duquel a été polymérisé le nitrile acrylique, et qui peut par conséquent contenir le polymère de nitrile acrylique à côté de la combinaison caoutchouc-nitrile acrylique;

— l'autre, d'un mélange de latex et d'une dispersion du polymère de nitrile

(*) La contre-épreuve obtenue en effectuant la réaction en absence de catalyseur montre que l'augmentation de la teneur en azote est pratiquement négligeable.

(**) En toute rigueur il faudrait tenir compte de l'augmentation de poids que subit le caoutchouc quand il est malaxé seul, augmentation due à la fixation d'oxygène de l'air (14); mais, pour les temps de malaxage considérés, cette valeur est très faible et reste inférieure à 0,1 0/0.

(***) On peut envisager d'obtenir une preuve de cette nature en utilisant, au lieu de nitrile acrylique, du nitrile méthacrylique qui donne un polymère soluble dans quelques solvants du caoutchouc (15).

acrylique, selon le mode opératoire précédemment utilisé par Schidrowitz et ses collaborateurs (16), et dans le produit de coagulation de laquelle le caoutchouc se trouve certainement sous forme non modifiée.

Les différences de propriétés mises en évidence par le tableau I, pour des teneurs

TABLEAU I.

Quantité de nitrile polymérisé ou copo- lymérisé pour 100 p de caoutchouc	Polymérisation du nitrile acrylique au sein du latex				Mélange latex + polymère de nitrile acrylique			
	Action des solvants sur le coagulum		Action des solvants sur le vulcanisat **		Action des solvants sur le coagulum		Action des solvants sur le vulcanisat **	
	Gonflement 0/0		Gonflement 0/0		Gonflement 0/0		Gonflement 0/0	
	Benzène	Essence	Benzène	Pétrole lampant	Benzène	Essence	Benzène	Pétrole lampant
0							346	190
4,3					non mesurable dissous en grande partie		313	184
6,2	1025	925	279	180				
20	1000	850	221	134				
23,5					non mesurable, dissous en grande partie		278	158
34,5	825	700	148	80				
39					non mesurable, dissous en grande partie		246	127
56,5	775	550	111	50				
59,6					non mesurable, dissous en grande partie		164	89

(**) Mélange utilisé :

Caoutchouc modifié ou caoutchouc + polymère de nitrile acrylique.....	100
ZnO.....	5
Soufre.....	3
Pentaméthylènedithiocarbamate de pipéridine.....	1
Acide stéarique.....	1
Phényl-β-naphtylamine.....	1

Cuisson : 10 minutes à 143°.

semblables (*) en nitrile acrylique, prouvent que la polymérisation du nitrile acrylique au sein du latex a entraîné des modifications profondes du caoutchouc.

Toutefois, on ne pouvait exclure *a priori* la possibilité que les catalyseurs, utilisés pour provoquer la réaction (hydroperoxyde d'éthyle, eau oxygénée, persulfate d'ammonium...) soient seuls responsables de ces modifications. Spence et Ferry (17) ont indiqué, en effet, que la proportion de caoutchouc cru soluble dans les solvants usuels (ce qu'on est convenu d'appeler « caoutchouc-sol ») pouvait être diminuée ou augmentée par action sur le latex de divers catalyseurs, suivant que l'on opérait en absence ou en présence d'air. Mais des expériences témoins, effectuées en absence de nitrile acrylique, nous ont fourni un coagulum parfois non modifié et le plus souvent dégradé, c'est-à-dire mou, collant et soluble en plus grande proportion dans les solvants. Ce sont là les caractères d'une transformation inverse de celle observée en présence de nitrile acrylique.

En conséquence, puisque les modifications du caoutchouc constatées ne sont attribuables, ni à son mélange avec du polymère de nitrile acrylique, ni à la seule action des catalyseurs, la combinaison du nitrile acrylique au caoutchouc apparaît comme très probable.

Caractères généraux des produits obtenus.

On éprouve toujours de grandes difficultés quand on désire comparer entre eux des produits de transformation du caoutchouc, car on ne peut les distinguer par les caractères physiques précis habituellement utilisés en chimie organique.

(*) Il n'est pas possible, dans de telles expériences, d'opérer à volonté sur des mélanges dont les teneurs soient exactement les mêmes dans les deux cas; aussi avons-nous dû nous contenter de comparer des mélanges de compositions voisines.

Pour classer les composés obtenus dans les réactions que nous venons de décrire entre le caoutchouc et les dérivés éthyléniques, nous nous sommes basés sur les affinités pour les solvants. On peut obtenir des valeurs numériques en déterminant, d'une part, la fraction dissoute dans le solvant employé, d'autre part, le gonflement subi par la partie insoluble. On met ainsi en évidence, en ce qui concerne le comportement vis-à-vis du benzène, les caractères généraux suivants (observations portant sur des échantillons contenant environ 10 0/0 de composé éthylénique combiné), qui montrent que les trois modalités selon lesquelles peut être réalisée la réaction ne conduisent pas à des produits de propriétés identiques :

a) *Réaction en solution.* — Les produits obtenus dans nos conditions expérimentales (solutions à 3 0/0 en poids de caoutchouc) sont en général solubles à l'état cru dans les solvants usuels. Il a été établi par ailleurs (11) que l'insolubilité partielle qui se manifestait parfois dépendait essentiellement d'une action propre du catalyseur et pouvait être évitée.

A l'état vulcanisé, le gonflement est beaucoup plus faible que celui des échantillons témoins : par exemple, il diminue de moitié dans l'essence, pour 10 0/0 environ de nitrile acrylique fixé.

b) *Réaction dans la masse.* — Elle fournit des produits insolubles à l'état cru et dont le gonflement est du même ordre que celui des vulcanisats ordinaires au soufre. A l'état vulcanisé, le gonflement est inférieur à celui des témoins préparés à partir de caoutchouc non modifié.

c) *Réaction en émulsion.* — A l'état cru, les produits formés sont pratiquement insolubles, mais présentent un gonflement élevé. A l'état vulcanisé, le gonflement diminue en fonction de la teneur en nitrile acrylique (voir le tableau 1). On ne peut, toutefois, pas faire de comparaison quantitative avec ce que donnent les réactions en solution ou dans la masse puisque, ainsi que nous l'avons indiqué, la proportion de nitrile acrylique effectivement combiné au caoutchouc n'est pas exactement connue dans ce troisième cas.

A ces éléments de différenciation, on peut ajouter quelques indications sur l'aspect physique à l'état cru : de nature plastique lorsqu'ils ont été préparés en solution, ces produits ont au contraire, quand la réaction a été effectuée dans la masse, une élasticité marquée et les apparentant au caoutchouc vulcanisé ; quant à ceux obtenus en émulsion, ils présentent une condition intermédiaire qu'il est malaisé de définir.

Après vulcanisation, on constate pour tous ces dérivés un allongement plus faible et une dureté plus grande que pour les vulcanisats témoins.

Hypothèses relatives à la structure des produits de la réaction.

D'après le comportement habituel des composés éthyléniques actifs, on peut déjà imaginer dans le cas de l'anhydride maléique (le plus simple puisque ce corps ne se polymérise pas sur lui-même) plusieurs probabilités de combinaison avec le caoutchouc (*) :

a) Les molécules d'anhydride maléique unissent les chaînes de caoutchouc par leurs extrémités, par suite d'une affinité plus grande en ce point due, par exemple, à la présence de doubles liaisons conjuguées ou d'une valence terminale libre (schéma I) ;

b) Elles se fixent sur des doubles liaisons quelconques prises au hasard des rencontres, ce qui a pour effet de conduire à une structure en réseau, correspondant à ce qui est actuellement admis pour le phénomène de la vulcanisation (schéma II) ;

c) Elles se fixent sur deux doubles liaisons d'une même molécule de caoutchouc, par exemple sur deux doubles liaisons voisines, comme il l'a été suggéré par Bacon et Farmer (5) (schéma III) ;

d) On doit considérer enfin le processus spécial d'addition substituante décrit par Diels et Alder (18), selon lequel on aurait, dans le cas du caoutchouc, établissement d'une liaison entre un CH₂ de la chaîne isoprénique et un CH de l'anhydride maléique, avec migration d'un atome d'hydrogène (schéma IV).

Ce dernier processus a pu être établi pour de nombreux hydrocarbures non saturés, le propylène en particulier, par identification chimique des produits obtenus (19) ; comme le mode opératoire consiste également en un chauffage en solution, on se trouve assez enclin à admettre la formation d'une telle structure dans la réaction de Bacon et Farmer (**).

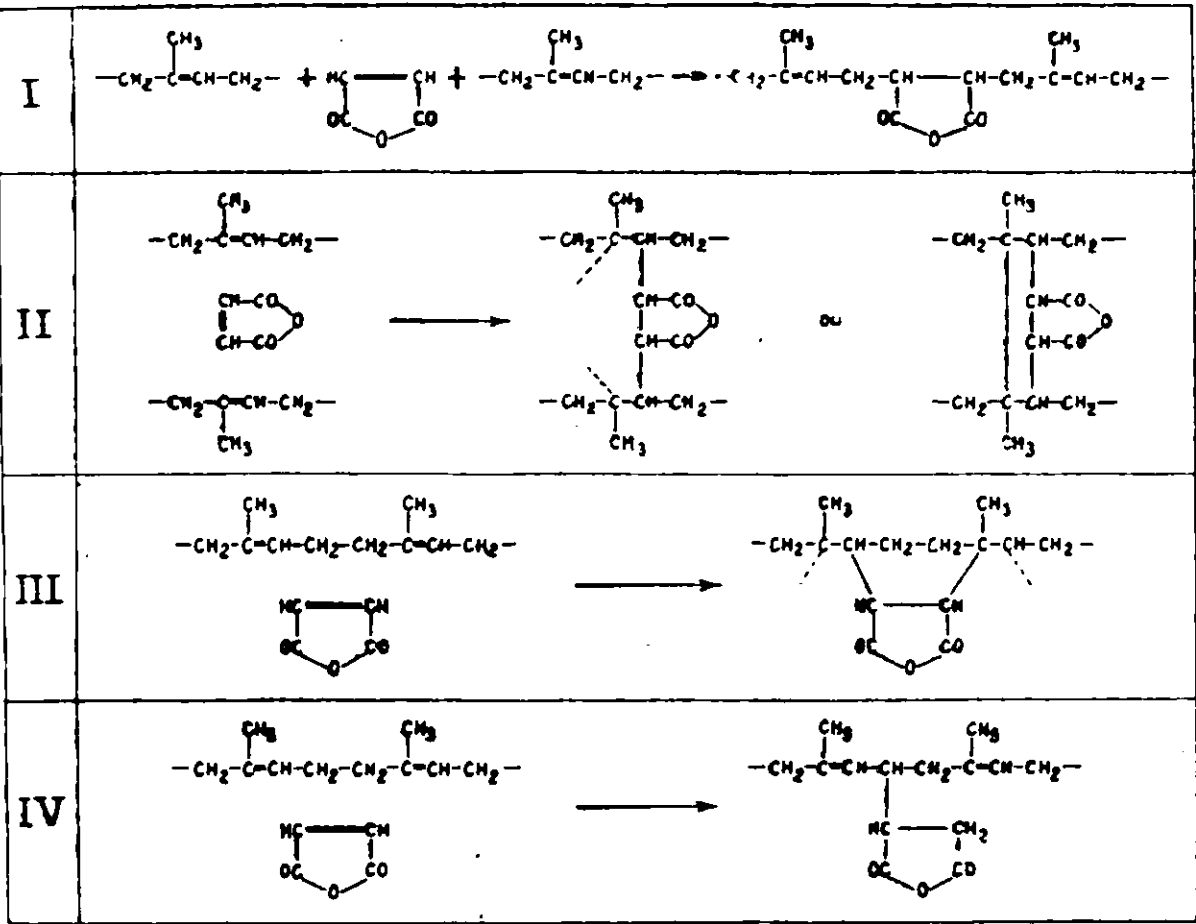
Les différences observées entre les produits obtenus en solution diluée et ceux

(*) Quelques-unes d'entre elles ont été précédemment envisagées par l'un de nous (7).

(**) On peut également supposer, comme l'a indiqué M. le P^r Ch. DUFRASSE dans un de ses récents cours au Collège de France, que la réaction est plus complexe et se produit avec intervention de peroxydes (car, même si l'on n'ajoute pas de catalyseurs peroxydiques, il faut toujours tenir compte de ceux qui se forment dans la masse lors du malaxage).

En outre, une première addition substituante (schéma IV), il y aurait déshydrogénation

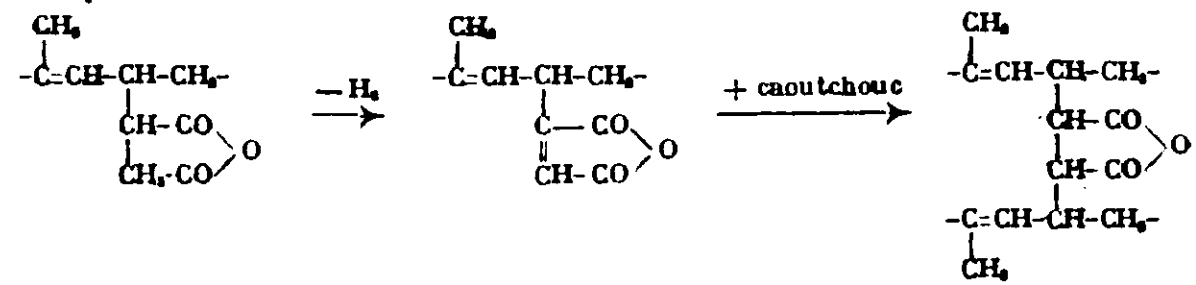
que donne la réaction au sein du caoutchouc nous conduisent alors à penser que, dans le premier cas, il doit y avoir surtout addition de l'anhydride maléique sur des molécules isolées de caoutchouc, tandis que, lorsqu'on opère en phase homogène, la configuration en réseau est la plus probable : on s'explique ainsi l'analogie avec les vulcanisats usuels des produits obtenus dans ces dernières conditions, en particulier leur insolubilité dans les solvants, même pour de très faibles proportions de composé éthylénique combiné, 1 0/0 d'anhydride maléique par exemple (*).



Lorsqu'on a affaire, non plus à l'anhydride maléique, qui est apte à entrer en copolymérisation sans être lui-même polymérisable, mais à des substances facilement polymérisables comme le nitrile acrylique, l'acide acrylique, l'acétate de vinyle, etc..., les configurations que l'on peut envisager sont plus complexes. Les ponts formés entre les molécules de caoutchouc peuvent être alors de longueurs très variées et composés chacun d'un nombre quelconque de maillons polymérisés, conduisant ainsi à un réseau plus ou moins lâche. Si le monomère est susceptible de se polymériser lui-même en réseau, les ponts intermoléculaires pourront avoir eux-mêmes une structure complexe.

En ce qui concerne les produits de réaction obtenus en émulsion il est difficile de se faire une opinion, puisqu'ils comportent une fraction importante de polymère de nitrile acrylique formé indépendamment. Il semble cependant que, en raison de leur insolubilité, on doive plutôt les rapprocher des composés préparés dans la masse que de ceux qui prennent naissance en solution.

sous l'action des peroxydes, puis nouvelle addition substituant e conduisant à la formation d'un pont intermoléculaire :



(*) Rappelons que la quantité minimum de soufre nécessaire pour entraîner la vulcanisation est de 0,15 p seulement.

Nouvelle contribution aux théories de la vulcanisation.

Si l'on examine d'une façon objective, et en dehors de toute considération chimique, le produit d'action de l'anhydride maléique au sein du caoutchouc, on constate qu'il y a eu « vulcanisation » du caoutchouc.

Quand on veut donner une explication chimique des différences observées entre les produits de la réaction selon que celle-ci a lieu dans la masse du caoutchouc ou en solution diluée, on conclut à la formation très probable, dans le premier cas, d'une structure en réseau, le composé éthylénique actif constituant des ponts entre les molécules de caoutchouc.

La conclusion de ces deux propositions est que l'effet dit « de vulcanisation » doit être dû à l'établissement de ponts entre les molécules filiformes d'hydrocarbure caoutchouc. Cette théorie de la vulcanisation, qui avait déjà pour elle de nombreux arguments (20), se trouve donc encore renforcée.

Il est important de souligner, en outre, que les divers composés éthyléniques essayés, et qui produisent qualitativement les mêmes effets, n'ont de commun que leur double liaison : le mécanisme de leur action vulcanisante ne peut donc mettre en jeu que cette double liaison.

Au contraire, avec les autres agents vulcanisants, pour lesquels intervient toujours, directement ou indirectement, l'un des éléments de la deuxième famille des métalloïdes (*), on peut envisager des formes de réaction très variées, comme il en est, notamment, dans le cas du soufre (22), l'agent vulcanisant par excellence. Remarquons, toutefois, que ce dernier est un élément qui présente d'étroites ressemblances avec les monomères vinyliques, tant par la structure non saturée de sa molécule $S = S$ que par la faculté qu'elle possède de construire une chaîne $-S-S-S-S-$ à propriétés élastiques.

PARTIE. EXPÉRIMENTALE.

Réaction en solution (D'après le mode opératoire de Bacon et Farmer).

On dissout dans 230 parties en poids de toluène : 7 parties de caoutchouc, 10 parties d'anhydride maléique et 1 partie de peroxyde de benzoyle. On chauffe 18 heures à 100°. On précipite ensuite le caoutchouc modifié par addition de 4 volumes d'alcool pour 1 volume de toluène. Le produit séché sous vide contient environ 10 0/0 d'anhydride maléique fixé.

Remarque. — Nous avons utilisé également, d'une manière analogue, d'autres dérivés, par exemple les anhydrides itaconique et citraconique, l'acide acrylique, les nitriles acrylique et méthacrylique. Les rendements sont très variables suivant le composé éthylénique mis en œuvre.

Réaction dans la masse du caoutchouc.

Voir le mémoire indiqué à la référence 8, dans lequel la réaction de l'anhydride maléique au malaxeur est décrite en détail.

Réaction en émulsion.

Une condition essentielle pour que la réaction puisse avoir lieu est qu'il n'y ait pas d'ammoniaque; par conséquent, si l'on travaille avec du latex ordinaire stabilisé avec cet alcali, il sera indispensable de le chasser. Une méthode plus simple consiste à utiliser un latex, tel que le revertex, qui ne contient pas d'ammoniaque.

Le mélange réactionnel pourra, par exemple, être le suivant : latex exempt d'ammoniaque, amené à une teneur en caoutchouc de 20 0/0 et auquel on ajoute 2 0/0 en poids d'Igepon T (sel de sodium de l'acide oléyl-méthylamino-éthylsulfonique), 0,5 0/0 de persulfate d'ammoniaque, 10 0/0 de nitrile acrylique. Le nitrile acrylique est introduit en dernier lieu. On agite vigoureusement. L'émulsion obtenue, très stable, est laissée en récipient clos pendant 4 jours, à 55°. La masse est alors prise en gelée, que l'on met à macérer au bain-marie avec une solution de bisulfite de soude à 5 0/0, puis qu'on lave soigneusement et sèche. Par passages entre les cylindres d'un malaxeur, on obtient une feuille, semblable à une feuille de crêpe et qui contient habituellement 35 parties de nitrile acrylique polymérisé pour 100 parties de caoutchouc.

(1) C. O. WEBER, *The Chemistry of India Rubber*, Londres, 1902. — (2) H. L. FISHER, *Chemical Reviews*, 1930, 7, 51. — (3) H. STAUDINGER, *Proc. Rubber Techn. Conference*, London, 1938, p. 253. — (4) Ch. DUFRASSE et P. COMPAGNON, *Rev. Gén. Caout.*, 1941, 18, 39. — (5) R. G. R. BACON et E. H. FARMER, *Proc. Rubber Techn. Conference*, London, 1938, p. 256. — (6) P. COMPAGNON et J. LE BRAS, *C. R. Acad. Sci.*, 1941, 219, 616; *Rev. Gén. Caout.*, 1941, 18, 89. — (7) J. LE BRAS, *Rev. Gén. Caoutch.*, 1942, 19, 43. — (8) P.

(*) A l'exclusion, toutefois, des processus de vulcanisation par condensation (4) (21).

COMPAGNON et O. BONNET, *Rev. Gén. Caoutch.*, 1942, **19**, 79. — (9) Ch. DUFRASSE et R. VIEILLEFOSSE, *Rev. Gén. Caoutch.*, 1935, **12**, n° 114, 3. — (10) H. L. FISHER et E. M. MAC COLM, *Ind. Eng. Chem.*, 1927, **19**, 1328. — (11) P. COMPAGNON et A. DELALANDE, *Rev. Gén. Caoutch.*, 1943, **20**, 133. — (12) W. KERN et H. FERNOW, *J. prakt. Chem.*, 1942, **160**, 281. — (13) I. I. OSTROMISLENSKY, *India Rubber World*, 1929, **91**, n° 3, 55. — (14) F. H. COTTON, *Trans. I. R. I.*, 1931, **6**, 487; W. F. BUSSE, *Ind. Eng. Chem.*, 1932, **24**, 140. — (15) W. KERN et H. FERNOW, *J. prakt. Chem.*, 1942, **100**, 296. — (16) R. G. R. BACON, E. H. FARMER et P. SCHIDROWITZ, *Proc. Rubber Techn. Conference*, London, 1938, p. 525; R. G. R. BACON et P. SCHIDROWITZ, *Trans. I. R. I.*, 1939, **15**, 152. — (17) D. SPENCE et J. D. FERRY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1648. — (18) Voir, par ex., R. DELAHY, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1937, **4**, 768. — (19) K. ALDER, F. PASCHER et A. SCHMITZ, *Berichte*, 1943, **76**, 27. — (20) Voir, par ex., J. LE BRAS et P. COMPAGNON, *Chimie et Ind.*, 1941, **46**, 291. — (21) A. J. WILDSCHUT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1942, **61**, 899. — (22) Voir, par ex., R. HOUWINK et G. J. VAN AMERONGEN, *Rev. Gén. Caoutch.*, 1942, **19**, 293.

(Institut Français du Caoutchouc.)

**N° 95. — Sur quelques dérivés du cyclopentadiène;
par MM. S. DAVID, G. DUPONT et C. PAQUOT (15.12.43).**

Les auteurs obtiennent par hydrogénation catalytique le cyclopentène à partir du cyclopentadiène. Celui-ci traité, à basse température, par ClH sec fournit le chlorure de Δ_1 -cyclopentényle duquel on passe successivement au nitrile Δ_1 -cyclopenténique et à l'acide correspondant.

Le cyclopentadiène, extrait des gaz de fours à coke, peut sembler un point de départ intéressant pour des synthèses organiques. Le but de cette note est d'indiquer quelques résultats obtenus dans cette voie.

Le cyclopentadiène lui-même a été préparé par nous par distillation lente de son dimère qui nous avait été fourni gracieusement par la Compagnie des Mines de Béthune. Nous avons pu obtenir le spectre Raman du cyclopentadiène. Une difficulté pour cette détermination tient au fait que, pendant la durée de la pose qui est assez longue (16 heures), le carbure subit une polymérisation notable. Pour obtenir le spectre du carbure pur nous avons dû, suivant la technique de Reitz (1), effectuer huit distillations intermédiaires dans le tube Raman. Les raies caractéristiques du spectre trouvé coïncidaient avec celles déjà données par Reitz. Une raie de fréquence 1.501 cm^{-1} caractérise, par sa basse fréquence, la conjugaison des doubles liaisons présentes dans la molécule.

Hydrogénation.

L'hydrogénation du cyclopentadiène a déjà été réalisée par divers auteurs, (Eijkman (2) à l'aide du nickel réduit, Zélinesky (3) à l'aide du noir de platines Buur-Hof (4) à l'aide du nickel Raney) mais ceux-ci, dans les conditions où ils opéraient ont toujours obtenu le cyclopentane.

Reprenant l'hydrogénation à froid à l'aide du nickel Raney nous avons constaté que la courbe d'absorption de l'hydrogène présentait une variation de pente très nette après la fixation d'une molécule d'hydrogène. Arrêtant à ce moment l'opération, nous avons obtenu du cyclopentène pratiquement pur ($E = 44^\circ$). Le spectre Raman possède une raie de fréquence 1.615 cm^{-1} et est exempt de la raie 1.501 cm^{-1} caractéristique du diène.

L'hydrogénation du cyclopentadiène se fait donc nettement, par cette méthode, en deux étapes, et elle fournit sans doute le moyen le plus simple et le plus pratique d'obtention du cyclopentène.

L'hydrogénation complète conduit au cyclopentane bouillant à 49° et caractérisé par son spectre Raman.

Notons que le cyclopentène et le cyclopentane donnent avec l'alcool absolu (employé comme solvant dans l'hydrogénation) des azéotropes ayant respectivement comme point d'ébullition 43° et $45,5^\circ$ et qu'il convient de détruire par lavage avec de l'eau.

D'autre part, un essai d'hydrogénation à l'aide du sodium et de l'alcool a échoué : le cyclopentadiène se polymérise, dans ces conditions, avec une extrême facilité et est à peu près intégralement transformé en son dimère.

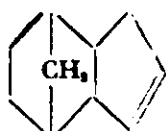
Hydrogénation du dimère du cyclopentadiène.

Le dimère du cyclopentadiène (1) a déjà été soumis à l'hydrogénation progressive en présence de noir de alladium par Staudinger (5) qui a montré la formation

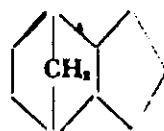
intermédiaire du dérivé dihydrogéné (II) ($F. = 56^\circ$), puis du tétrahydrure (III) ($F. = 77^\circ$).



(I)
 $F = 32^\circ$



(II)
 $F = 51^\circ$

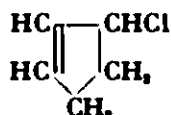


(III)
 $F = 77^\circ$

Avec le nickel Raney à froid, nous avons également obtenu une hydrogénation progressive caractérisée par une légère cassure dans la courbe d'hydrogénation après absorption d'une molécule d'hydrogène. Les produits obtenus se distinguent bien, en dehors de leurs points de fusion, par les raies caractéristiques de leurs spectres Raman. Nous donnons ici le spectre obtenu par nous pour le dérivé dihydrogéné, — spectre plus complet que celui donné dans la littérature :

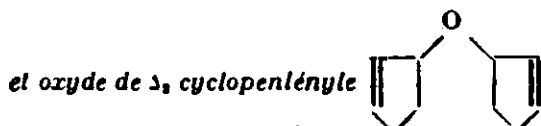
210 (b 4)-366 (an 1)-403 (an 2)-448 (an 1)-486 (an 2)-522 (an 2)-669 (an 3)-682 (an 3)-741 (an 1)-775 (an 4)-788 (an 5)-819 (an 2)-879 (an 7)-920 (an 7)-944 (an 6)-990 (an 0)-1035-1052 (b 3)-1077 (an 0)-1105 (an 0)-1131 (an 0)-1188 (an 0)-1295 (an 2)-1328 (an 1)-1356 (an 1)-1435-145 (b 3)-1612 (an 10).

Chlorure de Δ_1 -cyclopentényle.



Perkins (7) a montré que ce chlorure pouvait être obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux et sec sur le cyclopentadiène mais il est très instable; il perd spontanément HCl et se polymérise rapidement, même à -10° . Le bromure, que l'on peut préparer de façon analogue, présente les mêmes inconvénients. Nous avons essayé d'obtenir le bromure de Δ_1 -cyclopentényle en fixant l'acide bromhydrique en présence de peroxyde de benzoyle, mais nous n'avons ainsi obtenu que le bromure de Δ_1 -cyclopentényle.

Ces corps, et en particulier le chlorure, se sont, malgré leur instabilité, montrés des agents de synthèse intéressants, à condition de les utiliser rapidement dans le milieu même où ils se sont formés. Voici quelques synthèses que nous avons pu ainsi réaliser :



Le Δ_1 -cyclopentenol avait été déjà préparé, avec d'assez mauvais rendements, par oxydation du cyclopentène à l'aide de l'anhydride sélénieux (7) ou du tétracétate de plomb (8). Nous l'obtenons ici beaucoup plus aisément par saponification du chlorhydrate à l'aide d'une solution aqueuse de carbonate de soude. L'alcool est accompagné de son éther oxyde en proportion d'autant plus forte que la basicité du milieu est plus élevée. On sépare aisément les deux constituants par distillation fractionnée.

Pour préparer le chlorure de Δ_1 -cyclopentényle on traite 33 g (0,5 m) de cyclopentadiène en solution dans son poids de toluène et refroidi à -15° , par un courant gazeux de HCl sec jusqu'à augmentation de poids de 17 g. On laisse se terminer la réaction pendant 1 heure dans le mélange réfrigérant.

La solution toluénique est alors traitée par une solution aqueuse de carbonate de soude à 10 0/0, à froid d'abord puis à l'ébullition pendant 3 h. On décante, lave et sèche la couche organique qui, distillée sous 12 mm, donne : 11 g d'alcool ($E_{11} = 52^\circ$), 4 g d'oxyde ($E_{11} = 88^\circ$). Rendement, 26 0/0 en alcool.

Il passe ensuite, vers 120° , des produits supérieurs non identifiés, ne réagissant pas sur l'isocyanate de phényle.

Constantes caractéristiques des produits obtenus.

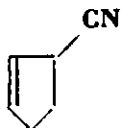
Δ_1 -cyclopenténol : $E_{b, 760} = 140^\circ$ $E_{11} = 52^\circ$ $n_{D, 16.5} = 1,4778$. Phényluréthane : $F. = 125^\circ$.

Spectre Raman 874 (2)-914 (4)-939 (2)-967 (2)-1052 (0)-1311 (8)-1438 (2)-1455 (2)-1613 (10).

Oxyde de Δ_1 -cyclopentényle : $E_{11} = 86^\circ-88^\circ$; $n_{D, 16.5} = 1,4954$; $d_{16.5} = 0,9773$; RM. calculé 44,70, Trouvé 44,77.

Cet oxyde donne, avec l'acide ferrocyanhydrique, une combinaison cristalline comme les autres éther-oxydes.

Nitrile Δ_1 -cyclopenténique.



Nous avons obtenu ce nitrile par l'action du cyanure de potassium sur le chlorure précédent.

On dissout 100 g de cyanure de potassium dans 450 cm³ d'eau. On y laisse tomber goutte à goutte une solution alcoolique à 50 0/0 de chlorure de cyclopentényle préparée à partir de 33 g de carbure, on agite plusieurs heures à froid, on sépare la couche organique et on la lave à l'eau, on extrait le reste à l'éther. On recueille, sous un vide de 15 mm, à 56°, 11 g de nitrile (Rt 24 0/0). Ensuite passent des produits qui sont probablement des produits d'hydrolyse partielle du nitrile car par hydrolyse totale ils donnent le même acide que lui.

$E_b_{11} = 56^\circ$ $n_D^{25} = 1,4669$ $d_4^{25} = 0,9579$ RM. Trouvé : 26,96 Calc. : 26,95.

Spectre Raman :

385 (b 0) 874 (b 3) 916 (an 3) 945 (b 1) 971 (b 1) 1055 (b 1) 1113 (an 10) 1442 (b 0) 1618 (an 10) [C = C] 2241 (an 3) [C $\equiv$ N].

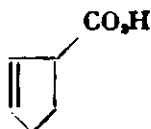
Le nitrile se colore en jaune au bout de quelques jours.

Il nous paraît intéressant de rapprocher ces résultats des constantes du Δ_1 -cyclopentène-nitrile obtenu par Piaux (9). La comparaison met en évidence l'influence de la conjugaison.

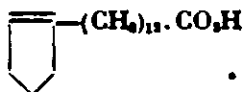
$n_D^{25} = 1,4710$ exaltation de l'indice. Réfraction moléculaire anormale : 28,12. Spectre Raman C = C : 1615 C $\equiv$ N 2218.

Il y a donc abaissement des deux fréquences, car les dérivés Δ_1 -cyclopenténiques ont une raie voisine de 1650 quand il n'y a pas conjugaison.

Acide Δ_1 -cyclopentène-carboxylique.



Cet acide est le premier terme d'une série importante en raison de ses relation avec l'acide chaumogrique :



Son homologue, l'acide Δ_1 -cyclopentène acétique, qui d'ailleurs, ne semble avoir aucune action sur la lèpre, a déjà été préparé par Perkins.

Nous avons obtenu l'acide Δ_1 -cyclopentène carboxylique par hydrolyse du nitrile.

L'ébullition de 6 g de nitrile en présence de 100 cm³ d'acide chlorhydrique (solution commerciale étendue à 10 0/0) ou en présence de 5 cm³ d'acide sulfurique étendu à 100 cm³ polymérise le nitrile. On a opéré en milieu basique. Ces résultats sont en accord avec ceux de Delaby (10).

5 g de nitrile sont mélangés à une solution de 7 g de soude dans 8 cm³ d'eau, diluée dans 25 cm³ d'alcool. On poursuit l'ébullition à reflux jusqu'à ce qu'un papier au tournesol ne révèle plus le départ d'ammoniac, ce qui peut demander plusieurs jours. On sépare le sel de sodium par filtration à la trompe, on le dissout dans le minimum possible d'eau, et on traite la solution par l'acide chlorhydrique à 50 0/0 jusqu'à ce qu'elle soit acide au rouge Congo. On filtre l'acide cristallisé. On récupère par acidification du filtrat primitif et extraction à l'éther une quantité importante d'acide. Poids obtenu : 2 g.

L'acide, recristallisé dans l'eau, fond à 118°; il se sublime partiellement avant cette température.

Masse moléculaire par dosage alcalimétrique :

Mesurée : 113

Calculée : 112

Analyse :

Trouvé C 64,14 H 7,19

Calculé pour $C_6H_7O_2$ C 64,28 H 7,20

Les sels de Cu_{II} , Pb, Hg, Ag, Ba, Co sont solubles.

(1) REITZ, Z. Phys. Chem. B., 1938, **33**, 381. — (2) EYKMAN C., 1903, **11**, 989. — (3) ZELINSKY et LEWINA, Ber., 1933, **55**, 477. — (4) BUU-HOI, CAGNIANT et JANICAUD, C. R., 1941, **212**, 729. — (5) STAUDINGER et RHEINER, Helv. Chim. Acta, 1924, **7**, 23. — (6) PERKINS et CRUZ, J. Am. Chem. Soc., 1927, **49**, 517. — (7) DANE, SCHMITT et RAUTENSTRAUCH, Ann., 1937, **532**, 29. — (8) DANE et EDER, Ann., 1939, **539**, 207. — (9) PIAUX, Ann. Chimie [11], 1935, **5**, 213. — (10) DELABY, C. R., 1936, **203**, 1521.

(Laboratoire de Chimie
de l'École Normale supérieure.)

**N° 96. — Sur un produit phénolique extra't des algues ;
par A. LEMAN (20.3.44).**

La molécule du produit phénolique extrait d'une algue rouge, *Polysiphonia fastigiala*, renferme certainement une fonction phénol libre, un atome de chlore et deux groupes sulfo., les fonctions acides sulfoniques étant à l'état de sels de potassium. Il y a en plus au moins un 5° substituant sur le noyau benzénique.

Le regretté H. Colin nous avait demandé, en mai 1941, de faire l'étude du produit phénolique dont il avait signalé la présence dans une algue rouge, *Polysiphonia fastigiala*. Après épuisement à l'alcool des algues provenant des laboratoires maritimes de Roscoff et de Dinard puis évaporation sous vide, « le résidu aqueux, nettement dextrogyre, non réducteur, a laissé déposer tout d'abord un produit phénolique en abondance, puis des cristaux prismatiques, plus ou moins allongés, souvent groupés en oursins » (1). Il avait pu mettre à notre disposition deux échantillons, pesant chacun quelques grammes, de produit purifié. Nous indiquons ici ce que nous avons pu déterminer, jusqu'à maintenant, de sa constitution.

Ce produit phénolique se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, avec une teinte légèrement rosée due probablement à la présence d'une trace de pigment. D'après H. Colin « ce n'est pas nécessaire de recristalliser dans l'eau ou dans l'alcool ; la légère teinte rosée tient à une trace du pigment de l'algue qu'il est presque impossible d'éliminer complètement » (2). La solution dans l'eau est à peine colorée en rose mais présente une très légère opalescence, qui pourrait être l'indice d'une trace de glucide très condensé, comme la géluse. Il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, soit dans l'alcool, soit dans l'eau.

Essais qualitatifs. — A la lame de platine, il brunit assez rapidement, puis charbonne sans fondre ; il brûle bien en laissant un résidu blanc grisâtre très soluble dans l'eau : la teneur en cendres est d'environ 35 0/0. Au fil de cuivre on observe une coloration verte très intense, indice de *chlore* ou de *brome*. La solution aqueuse, portée dans la flamme, donne faiblement la coloration mauve, indice de *potassium*.

En vue de rechercher les éléments nous avons fait une *fusion avec le sodium*. Quelques gouttes huileuses distillent assez rapidement et se condensent sur les parois froides du tube à essai. A une portion du filtrat, jaunâtre, nous ajoutons un cristal de SO_4Fe qui noircit de suite ; on neutralise par ClH et tiédit : il se dégage une forte odeur de SH_2 , donc indice de la présence notable de *soufre* (présence confirmée par une superbe coloration rouge violet au nitroprussiate). Après dissolution du SO_4Fe l'addition de Cl_2Fe ne fournit pas de coloration de bleu de Prusse : donc *pas d'azote*. La détermination de l'halogène, Cl ou Br, dans le filtrat sodique n'est pas aisée : après neutralisation par NO_3H et ébullition on constate la formation de grumeaux très abondants ; après filtration NO_3Ag provoque un trouble blanc jaunâtre et un précipité grisâtre, ne se dissolvant sensiblement pas dans NH_4OH , dont un excès rend les grumeaux encore plus abondants. De même, un essai de dégagement de l'halogène par oxydation avec $SO_3H_2 + MnO_2K$ ne donne rien de caractéristique.

On peut donc conclure à la présence de C. S. Hal. K. Le produit étant assez soluble dans l'eau et les cendres abondantes, il doit renfermer une ou plusieurs fonctions acides, carboxyliques ou sulfoniques, salifiées probablement par OHK . La présence de soufre incline à admettre l'existence du groupe sulfo. : en effet, le produit n'a pas d'odeur, ce qui serait le cas si le soufre provenait d'une fonction thiol ou sulfure.

Dosage des éléments. — Nous avons dosé simultanément le *soufre* et l'*halogène* par fusion avec OHK et NO_3K . Nous précipitons SO_4K , par $(NO_3)_2Ba$ en présence NO_3H et, après filtration de SO_4Ba , nous dosons l'halogénure selon la méthode

Charpentier-Volhard, en précipitant par un excès de NO_3Ag et dosant en retour par CNSNH_2 . L'halogénure d'argent est caractérisé comme étant ClAg (notamment sa coloration : blanc, mais devenant rapidement violacé à la lumière); donc l'halogène est le chlore.

Premier échantillon :

Subst. 0,0926; SO_4Ba , 0,1086; NO_3Ag N/10, 2,35.

Trouvé S 16,11 Cl 9,00.

Deuxième échantillon :

Subst. 0,1427 et 0,1642; SO_4Ba , 0,1645 et 0,1920; NO_3Ag N/100, 34,81 et N/50, 19,58.

Trouvé S 15,83 et 16,06. Cl 8,65 et 8,46;

Nous avons dosé, d'autre part, le *potassium* par transformation en SO_4K_2 .

Subst. 0,0641; SO_4K_2 , 0,0277

Trouvé K 19,39

Nous avons vérifié que c'était bien SO_4K_2 en transformant en SO_4Ba :

Trouvé 0,0343 Calculé pour K 0,0371 pour Na 0,0455

Du résultat de ces dosages découle la proportion relative de ces trois éléments, Cl, S et K; pour un atome de soufre par exemple, il y a : 0,505; 0,49; 0,48 atome de chlore, et 0,987 atome de potassium. La molécule devant renfermer un nombre entier d'atomes il faut admettre qu'elle possède au moins 1 atome de Cl, 2 de S et 2 de K; la formule globale est donc établie partiellement : $\text{CxHyOz}(\text{ClS}_2\text{K}_2)$ *

Mise en évidence de la fonction phénol.

Nous avons recherché, par des *réactions colorées*, la présence de la fonction phénol et, en vue d'obtenir des indications sur la position des substituants, nous avons comparé certaines de ces réactions à celles de différents composés phénoliques, notamment sulfonés ou halogénés, ou renfermant plusieurs hydroxyles sur le noyau du benzène, libres ou estérifiés.

1° *Réaction avec Cl_2Fe dilué.* — La coloration variée obtenue par action de Cl_2Fe dilué sur les phénols est devenue classique (3) bien que les colorations et les nuances ne permettent toutefois pas de conclure d'une façon générale quant à la constitution de la substance étudiée (4).

Voici ce que nous avons observé en ajoutant une goutte de solution diluée de Cl_2Fe (à 2 0/0) à 2 cm³ de solution aqueuse du phénol à environ 0,5 0/0. Dans le cas de dérivés peu solubles : anisol, isœugénol, safrol, nous avons dissous dans l'alcool à 50 0/0.

Colorations données par divers phénols avec Cl_2Fe dilué.

	Immédiate	Après quelques minutes	Après plusieurs heures
1 phénol	Violet pâle	Violet très pâle	Jaune pâle
2 phénol o-sulfo.	Violet rouge	Beau violet rouge	Fortement violet; encore violet après 10 jours
3 phénol p-sulfo.	Violet rouge	Violet rouge	Jaune avec nuance violette
4 phénol o-chloré	Violet très pâle	Disparu	Jaunâtre
5 phénol m-chloré	Violet moins rouge que 2	Violet rouge	Légèrement violacé; après 10 jours : jaunâtre, nuance rosée
6 phénol p-chloré	Violet	Fortement violet	Jaunâtre légèrement violacé
7 phénol o-bromé	Violet rougeâtre	Presque disparu	Jaunâtre
8 phénol p-bromé	Violet très pâle	Violet très pâle	Jaunâtre
9 pyrocatechol	Vert	Vert	Vert très pâle
10 galacol	Orangé rouge	Orangé fortement rouge	Rose pâle, légèrement trouble
11 résorcinol	Violet	Violet	Violet presque effacé
12 orcinol	Violet	Violet	Violet presque effacé
13 hydroquinone	Vert très fugace → jaune très pâle	Jaune pâle	Jaunâtre
14 pyrogallol	Jaune orangé	Jaune orangé foncé	Jaunâtre, un peu sale
15 dérivé étudié	Violet avec très légère nuance rougeâtre.	Violet rougeâtre	Violet rouge foncé; après 2 jours : vert pâle; après 10 j. : vert pâle

Phénols en solution alcoolique à 50 0/0. — *Anisol* : aucune coloration; *isoeugénol* et *safrol* : trouble vert. Une goutte colorée en vert se dépose au fond, mais par agitation on obtient une solution, incolore dans le premier cas, jaune dans le cas du safrol (celui-ci, en solution aqueuse opalescente, ne donne aucune coloration).

La coloration *violette immédiate* obtenue avec le produit que nous étudions se rapproche de celle du phénol lui-même, du phénol *o*- et *p*-chloré, du phénol *p*-bromé, du résorcinol et de l'orcinol, mais *avec en plus une très légère nuance rouge*; cette nuance est beaucoup moins rouge que celle du phénol *m*-chloré et surtout *o*- et *p*-sulfoné. Elle est totalement différente des colorations obtenues avec le pyrocatechol (vert), le galacol (orangé rouge), l'hydroquinone (vert très fugace → jaune), et le pyrogallol (jaune orangé). *Après quelques minutes* la coloration persiste alors que celle des phénols *o*-chloré ou *o*-bromé est disparue; elle passe au violet rouge foncé en un jour, au vert pâle en deux jours, et reste encore verte après 10 jours; seuls les phénols sulfonés para, et surtout ortho, conservent aussi une coloration caractéristique après 10 jours, mais elle est toujours violette.

Autant qu'on peut se baser sur des réactions de coloration on peut conclure :

a) Il y a certainement une fonction phénol libre, sinon il n'y aurait pas de coloration;

b) *Il n'y a pas un second hydroxyle libre en ortho ou para.* Au cours de nos essais jamais n'est apparue une coloration qui pourrait indiquer la présence de deux hydroxyles libres en position quinonique, comme dans le pyrocatechol ou l'hydroquinone; la coloration verte avec Cl_2Fe , qui pourrait indiquer deux hydroxyles en ortho n'est apparue qu'après deux jours. D'après H. Colin (5) « la teinte rosée s'accroît avec le temps et j'ai pensé immédiatement à une oxydation du produit phénolique lui-même. Mais j'ai dû renoncer à cette idée, l'absorption d'oxygène était trop faible. Je me plaçais dans l'hypothèse d'un diphénol ortho ou para et, habitué comme je le suis à me servir des oxydases, j'ai tout fait pour obtenir un dérivé quinonique : l'échec a été complet; notre phénol n'est pas oxydable par les ferments ».

c) On ne peut conclure à la présence ou l'absence d'un hydroxyle libre *en méta*;

d) Les colorations obtenues concordent bien avec la présence de substitutions par Cl ou le groupe sulfo. On sait d'ailleurs (6) que l'acide phénol mono-sulfonique → violet (d'après nous, violet à nuance rouge) et l'acide disulfonique → rouge : la sulfonation accentue donc la nuance rouge du violet, tandis que, d'après nos essais, la présence du chlore en ortho ou para accentue plutôt la nuance bleue.

2° *Autres réactions colorées.* — Nous avons comparé la réaction du dérivé étudié à celles des 8 premiers phénols indiqués dans le tableau précédent.

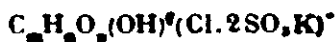
a) *Solution sulfurique de OHg* (réactif de Denigès) (7). — Sur les solutions très diluées, à 0,5 0/0, il se forme une coloration jaune avec dépôt, après plusieurs jours, de quelques grains brillants, au lieu de précipités blanc cristallin apparaissant soit après plusieurs heures (phénol et *m*-chlorophénol), soit après plusieurs jours (phénol *o*-sulfo et *o*-chloré : peu abondant pour ce dernier); il n'y a pas eu de dépôt avec le phénol *p*-sulfo ou *p*-chloré, et un précipité jaunâtre cristallin avec l'*o*-bromophénol.

b) *Solution azotique de mercure* (réactif de Millon) (7). — Rien à froid; à l'ébullition coloration jaune, tandis que les autres dérivés phénoliques occasionnent des colorations rouge intense.

c) Essai de formation d'*aristols* ou de *rouges de Lautemann* (8). — Nous avons ajouté à 1 cm³ de solution de phénol à 0,5 0/0 2 gouttes de $\text{OHNa } 2\text{N}$, puis une solution diluée d'iode jusqu'à coloration brune; à ce moment nous chauffons, puis remettons un peu d'iode et portons à l'ébullition. Avec notre dérivé et le phénol ortho ou para sulfoné nous avons observé une coloration rouge brun, sans dépôt, même après 5 jours, tandis qu'il se formait de suite un dépôt orangé ou rouge avec le phénol et ses dérivés *o*- et *p*-chloré, *o*- et *p*-bromé, un dépôt gris verdâtre avec le phénol *m*-chloré.

Ces diverses réactions colorées, moins différenciées que la réaction au Cl_2Fe , indiquent encore la présence du groupe sulfo.

Finalement la présence de la fonction phénol libre et du groupe sulfo permet de détailler la formule précédente, qui devient :



Peut-on préciser la *formule développée*? La fonction phénol implique l'existence d'un noyau benzénique — seul ou entrant dans la formation d'un noyau complexe, comme le naphthalène — et comme il y a au moins un atome de chlore et deux groupes sulfo, il ne reste plus que deux positions du noyau dont on ne sait s'ils sont substitués ou non; d'où la formule :



Or la *masse moléculaire approchée* — ou un sous-multiple — peut être calculée d'après le 0/0 des éléments. En prenant pour base le dosage du soufre dans le second échantillon, soit 15,945 en moyenne, et en tenant compte de la présence minimum de deux atomes de soufre dans la molécule, on obtient :

$$M = \frac{100 \times 2 \times 32,06}{15,945} = 402,1 \pm 6 \text{ (si on admet à 1,5 0/0 près).}$$

Dans ce poids rentre $C_6(OH)Cl(SO_3K)_2$, soit 362,8; la différence, $39,3 \pm 6$, correspond à la somme $X + Y$. Ceux-ci n'ayant ni azote, ni halogène, ni soufre, proviennent soit uniquement de radicaux hydrocarbonés comprenant au total 3 atomes de carbone, par exemple $H + C_3H_7$ (= 44,1) ou C_3H_5 (= 42,1), soit de radicaux oxygénés : éther ($H + OC_2H_5$ = 46) par exemple. La présence d'un noyau naphthalénique est à écarter car $C_{10}H_8$ = 52.

On ne peut *a priori* écarter l'hypothèse d'un poids moléculaire double, triple, etc., ce qui serait le cas pour un dérivé du diphenyle où X serait remplacé par la valence de duplication, mais cela nous paraît peu vraisemblable. Des essais de *cryoscopie dans l'eau* semblent indiquer un poids moléculaire plus voisin de 400 que de ses multiples. Nous avons opéré en solution très diluée et par comparaison avec le *p*-phénolsulfonate de sodium; nous calculons l'abaissement théorique du point de fusion en supposant la dissociation complète de SO_3K ou SO_3Na , ce qui conduit à deux particules pour le phénolsulfonate et trois particules pour notre dérivé.

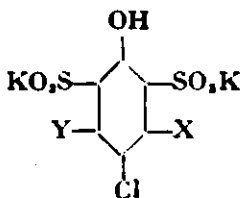
p-phénolsulfonate de sodium : 0,2405, dans 20 cm³ d'eau;

Trouvé Δt 0,229 Calculé 0,227

Produit inconnu : 0,0300 dans 10 cm³ d'eau;

Trouvé Δt 0,052; calculé pour $M = 402$: 0,041.

Pouvons-nous entrevoir la place de ces substituants? Dans le règne végétal les dérivés des phénols sont extrêmement répandus (9); on rencontre des mono- et des polyphénols, libres ou étherifiés, par exemple le résorcinol dans les produits retirés des algues ou des lichens; ils sont associés souvent à des fonctions alcool, aldéhyde ou acide; mais on ne signale ordinairement pas de phénols halogénés ou sulfonés. Le produit que nous avons étudié existe d'ailleurs en quantité très variable dans *Polysiphonia fastigiata*; comme l'écrit H. Colin, « les premières algues que j'ai traitées étaient très riches en phénol; ...je n'ai jamais retrouvé d'algues aussi favorables que les premières; je savais d'ailleurs combien est variable, d'une année à l'autre, d'un point à l'autre, la composition des algues marines » (5). A défaut de terme de comparaison dans d'autres dérivés naturels, si nous admettons que les substituants occupent les mêmes places que dans les composés synthétiques, les fonctions chlorée et sulfonées seraient en position ortho ou para par rapport à la fonction phénol, donc, en 2.4.6; aucun indice suffisant pour fixer Cl en ortho ou para; et nous ne donnons que comme une simple hypothèse la formule :



Conclusions. — Le dérivé extrait de *Polysiphonia fastigiata* est probablement composé d'un noyau benzénique dont 5 atomes d'hydrogène au moins sont substitués :

- 1° Par un hydroxyle phénolique libre;
- 2° Par un atome de chlore;
- 3° Par deux groupements acide sulfonique à l'état de sel de potassium;
- 4° Par un cinquième substituant qui n'est pas un hydroxyle libre en ortho ou en para.

(1) H. COLIN et Jean AUGIER, *C. R.*, 1939, **208**, 1450. — H. COLIN, *Lettre à l'auteur*, 16 mai 1941. — (3) Cf. *Traité de chimie organique*, Paris, 1940, **6**, 724; MULLIKEN, *Identification of pure organic compounds*, New York, 1904, **1**, 87 et 107. — (4) Cf. WEYL, *Les méthodes de la chimie organique*, Paris, 1923, **2**, 511. — (5) H. COLIN, *Lettre du 28 août 1941*. — (6) Cf. MEYER, *Analyse et détermination des composés organiques*, Paris, 1924, **2**, 589. — (7) DENIGÈS, *Précis de chimie analytique*, Paris, 1930, **1**, 65 et 201-202. — (8) FRANÇOIS et SEGUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 680-684; 1222-1229; 1933, **62**, 711-723. — (9) Cf. POŁOWSKI et LESPAIGNOL, *Chimie organique biologique*, Paris, 1941, **207**, 213.

N° 97. — Polissage électrolytique du cadmium; par Jacques LÉONARD
(3.12.43).

Polissage électrolytique du cadmium en utilisant une solution aqueuse de cyanure de potassium contenant une petite quantité de cyanure complexe de cadmium et potassium. Influence de divers facteurs sur les courbes tension courant et sur la qualité du polissage.

Les nombreux auteurs qui, à la suite de P. Jacquet, ont mis au point des méthodes de polissage électrolytique de métaux utilisent pour la plupart des électrolytes constitués d'acides divers ou mélanges d'acides tels que perchlorique, orthophosphorique, acétique (1). Cependant des solutions alcalines ont été préconisées. Verano et Stroud (2) ont utilisé pour polir le zinc une solution de potasse caustique à 25 O₂ mais leurs résultats ont été contestés récemment (3). Hughes et Coomes (4) emploient la soude caustique en solution aqueuse 0,25 à 0,50 N pour le polissage du tungstène et leurs résultats ont été confirmés par Jacquet (1).

Dans ce mémoire nous préconisons pour le polissage électrolytique du cadmium, qui n'a pas encore été étudié, l'emploi d'une solution aqueuse de cyanure de potassium contenant une petite quantité de cyanure complexe de cadmium et potassium. Les solutions à base de cyanures alcalins semblent n'avoir point encore été utilisées pour le polissage; elles permettent pourtant de traiter divers métaux tels que l'argent et le cuivre, lesquels feront l'objet de publications ultérieures.

L'observation des phénomènes anodiques dans divers bains industriels d'électrolyse à base de cyanures complexes nous a conduit à penser que ces composés pourraient servir au polissage électrolytique. On constate, par exemple, que les anodes de cadmium employées dans les cuves de cadmiage électrolytique prennent facilement un aspect brillant lorsque l'électrolyte contient du cyanure alcalin en excès notable et que la densité de courant anodique est relativement élevée. Le phénomène a d'ailleurs été noté par Rius et Quintero (5) et par Faust et Henry (6); il est bien connu de ceux qui exécutent des dépôts de cadmium.

La dissolution anodique du cadmium n'a fait l'objet, à notre connaissance, d'aucune étude d'ensemble. On admet généralement que, dans une solution aqueuse de cyanure de potassium, le métal passe en solution en donnant le complexe (CN)₄CdK. Les phénomènes que l'on peut observer pendant la dissolution dépendent, entre autres facteurs, de moindre importance, de la concentration de l'électrolyte et de la densité de courant anodique. Nous nous bornerons ici à les décrire succinctement.

Électrolysons une solution contenant 20 g/l de cyanure de potassium avec une anode de cadmium. Avec une densité de courant de 0,2 A. dm² l'anode se dissout aisément et présente un aspect gris mat. Si l'on utilise 1 A. dm², elle se recouvre rapidement d'un précipité de cyanure de cadmium blanc (CN)₄Cd et devient passive. Avec des concentrations plus élevées, 50 g/l, par exemple, on observe successivement lorsque l'on élève la densité de courant anodique: 1° Une dissolution régulière avec un aspect gris et mat de l'anode; 2° la formation d'un film noir de faible épaisseur, soluble dans les cyanures alcalins et de composition indéterminée; 3° un aspect métallique et brillant de l'anode avec disparition du film noir; 4° enfin, précipitation de cyanure de cadmium. A des concentrations plus élevées encore cette dernière précipitation ne s'observe plus.

L'étude du polissage électrolytique du cadmium consiste, en partie, à déterminer les conditions dans lesquelles se manifeste l'aspect métallique et brillant dont nous venons de parler.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

Pour effectuer le polissage on peut utiliser deux montages. Dans le plus simple la cuve d'électrolyse est reliée directement à la source de courant. Un rhéostat et un ampèremètre sont intercalés dans le circuit et permettent de réaliser les conditions de densité de courant nécessaires au polissage. Fréquemment il faut avoir recours à un autre dispositif permettant un réglage précis de la tension appliquée à la cuve d'électrolyse. On emploie à cet effet un potentiomètre placé entre la source de courant et la cuve. Un voltmètre disposé aux bornes de cette dernière et un ampèremètre placé dans le circuit permettent de mesurer tension et intensité. Le montage potentiométrique est adopté lorsque le polissage ne s'observe que dans un intervalle étroit de tension appliquée, intervalle dans lequel on maintient la tension, au moyen du potentiomètre.

Le polissage du cadmium s'accommode également bien de ces deux méthodes. Les valeurs-limite de densité de courant entre lesquelles le polissage se produit sont suffisamment éloignées pour permettre l'emploi de la première. Cependant, pour l'étude précise des phénomènes, l'emploi du montage potentiométrique est indispensable et nous l'avons adopté pour tous nos essais.

L'anode est une plaquette obtenue par laminage d'une baguette de cadmium pur. Nous n'avons pas isolé par un vernis la face opposée à la cathode comme l'ont fait dans d'autres cas plusieurs expérimentateurs. L'aspect que présente ladite face en fin d'électrolyse permet, en effet, d'apprécier ce que l'on pourrait appeler le « pouvoir de répartition anodique » de la solution par analogie avec cette propriété si importante que l'on étudie dans la réalisation des dépôts électrolytiques.

La surface anodique indiquée exprime la surface totale.

Avant l'électrolyse l'anode est polie à la toile émeri 00 puis dégraissée électrolytiquement dans une solution de soude caustique selon la méthode classique; après rinçage elle est placée dans le vase d'électrolyse.

Le polissage étant terminé, l'anode est *vivement* retirée du vase et rincée *immédiatement* au moyen d'un jet d'eau. Tout retard, tout manque de soin dans ces opérations risque de laisser à l'électrolyte entraîné par l'anode le temps d'altérer la surface polie. Le séchage s'effectue par un jet d'alcool suivi d'un jet d'éther; toutefois, un séchage soigné n'est pas toujours indispensable et l'on peut souvent se contenter de sécher avec un linge usé et très fin.

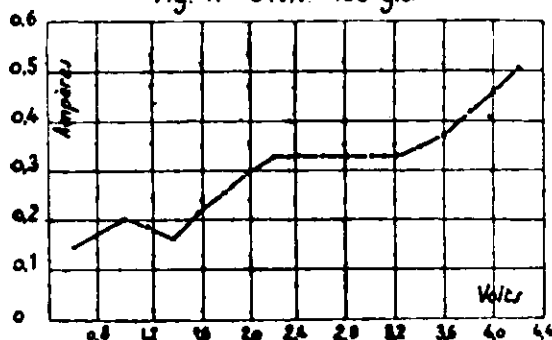
Tous nos essais ont été effectués à la température ordinaire, 15° à 18° C. La source de courant était une batterie d'accumulateurs de 12 volts.

1. — Influence de divers facteurs.

1° *Tension appliquée et densité de courant.* — En augmentant progressivement la tension aux bornes de la cuve et notant les intensités correspondantes on établit des courbes tension-courant. Les lectures d'intensité sont faites une minute après l'établissement de la tension.

Considérons la courbe obtenue en employant comme électrolyte une solution de cyanure de potassium à la concentration de 100 g/l; surface anodique 4 cm²; écartement des électrodes : 3 cm (fig. 1).

Fig. 1. CNK 100 g.l.



Elle comprend essentiellement trois branches : 1° Jusqu'à 2,2 v l'intensité augmente avec la tension appliquée; 2° A des tensions plus élevées et jusqu'à 3,2 v l'intensité reste sensiblement constante et la courbe présente un palier; 3° Au-dessus de 3,2 v l'intensité croît de nouveau avec la tension. C'est là l'allure que présentent généralement les courbes tension-courant quand les conditions sont favorables au polissage électrolytique.

Examinons maintenant l'aspect de l'anode en fonction de l'élévation de la tension appliquée. On observe d'abord, et jusqu'à 2 v, une coloration grise uniforme; l'anode est mate et se dissout régulièrement. Entre 2 v et 2,2 v débute le palier de la courbe; le métal prend une coloration sombre, presque noire, due à l'existence d'un film. Celui-ci est soluble dans les cyanures alcalins; sa dissolution laisse apparaître une surface grise et légèrement brillante. Les rayures provenant du polissage à l'émeri avant l'électrolyse sont éliminées.

Au-dessus de 2,6 v, le film sombre est moins apparent. A partir de 2,8 v il disparaît et l'anode prend un aspect brillant, légèrement laiteux. A l'élimination des rayures d'émeri s'ajoute donc le brillantage de la surface. Toutefois, de petites excroissances persistent sur le métal; elles deviennent beaucoup moins apparentes lorsque l'on opère à des tensions supérieures à 3 v. Quand enfin la tension atteint des valeurs plus élevées (3,8 à 4 v), l'anode devient mate. Nous étudierons plus loin les conditions de réalisation du polissage optimum.

Quant au dégagement gazeux, il est nul jusqu'à 2,2 v. Dans la zone définie par le palier de la courbe des bulles prennent naissance en petit nombre, adhèrent fortement à l'électrode et sont la cause des petites excroissances dont nous venons de signaler l'existence. L'apparition d'un dégagement gazeux permanent coïncide à peu près avec la fin du palier, à 3,2 v. En même temps le rayage s'atténue.

Il y a lieu d'indiquer qu'entre 1,9 v et 3,4 v surviennent des variations périodiques de tension auxquelles correspondent des variations de l'intensité. Ce sont des manifestations du phénomène de passivité périodique. Il gêne beaucoup les lectures de tension et intensité.

Ainsi donc le polissage électrolytique du cadmium dans la solution considérée se produit à partir de 2,2 v jusqu'à 3,6 v entre des limites de densité de courant assez étroites, la qualité du polissage étant meilleure lorsque le dégagement gazeux atteint une certaine intensité;

2° *Concentration.* — La figure 2 représente les courbes tension-courant obtenues à partir de solutions contenant 150, 100 et 40 g/l CNK. Surface anodique : 4 cm². Écartement des électrodes : 3 cm.

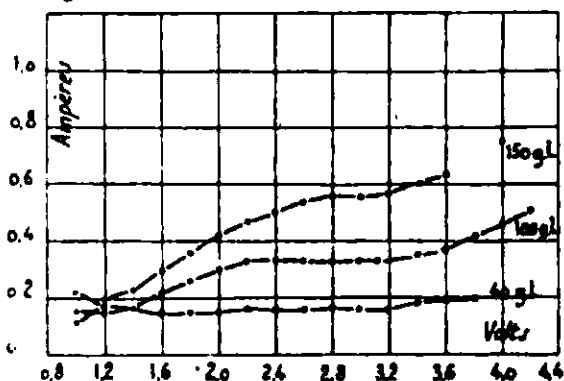
1. — Pour la concentration de 40 g/l CNK, la courbe présente un palier prolongé. Le polissage a lieu à partir de 2,4 v. Au-dessus de 3,6 v l'anode prend un aspect mat. Le dégagement gazeux s'observe à 3,1 v. La qualité du polissage est déficiente quelle que soit la tension appliquée, l'électrode étant toujours recouverte d'un film sombre.

2. — A la concentration de 150 g/l CNK, l'intensité ne reste à peu près constante que dans un intervalle de tensions plus étroit, entre 2,6 et 3,2 v. Le polissage s'observe à partir de 2,2 v et l'anode conserve un aspect sombre jusque vers 2,6 v, elle devient brillante ensuite tout en conservant un aspect laiteux prononcé même lorsque l'on électrolyse sous des tensions de 4 à 5 v. Le dégagement gazeux survient à la fin du palier, c'est-à-dire à partir de 3,2 v. Bien au-dessous de cette tension on observe des bulles adhérentes qui occasionnent un gravage prononcé. La surface est donc toujours soit gravée, soit laiteuse et le polissage réalisé à cette concentration n'est pas satisfaisant.

3. — A la concentration de 100 g/l, déjà étudiée, on obtient un polissage de meilleure qualité.

Par ailleurs, ces expériences montrent que les variations de concentration entre 40 et 150 g/l CNK n'ont pas d'influence sensible sur la tension à laquelle on observe un dégagement gazeux permanent et la fin du palier de la courbe. Le début du palier, au contraire, est fonction de la concentration ainsi que le montre clairement la figure 2.

Fig. 2. Influence de la concentration en CNK



3° *Écartement des électrodes.* — Il importe de tenir le plus grand compte de la distance entre les deux électrodes et la figure 3 montre l'action de ce facteur. Les courbes ont été obtenues avec une solution de CNK à 120 g/l, les électrodes étant distantes de 2 mm, 20 mm ou 35 mm, la surface anodique étant de 4 cm².

L'écartement influe notablement sur l'intensité. Lorsqu'il devient important, le palier de la courbe qui se termine vers 3,2 v est suivi, après une légère variation

Fig. 3. Influence de l'écartement des électrodes



d'intensité d'un second palier qui se prolonge jusqu'à une tension plus élevée : c'est ce que l'on observe pour l'écartement de 35 mm. La tension à laquelle l'aspect brillant apparaît dépend aussi de la distance qui sépare les deux électrodes. Il se manifeste vers 2 v pour un écartement de 2 mm; 2,6 v pour 20 mm et 2,9 pour 35 mm. La tension à laquelle survient le dégagement gazeux subit des variations du même ordre.

4° *Agitation*. — Le mouvement de l'anode ou de l'électrolyte entraîne une variation importante du potentiel et des phénomènes anodiques. En milieu agité on doit, pour obtenir l'aspect brillant, employer une tension appliquée plus élevée qu'en régime stable.

L'agitation ne présente aucun intérêt pour le polissage. On doit au contraire éviter tout mouvement et l'on aura avantage à monter les électrodes sur des supports de bonne stabilité afin que les trépidations du sol n'entraînent aucune vibration des électrodes susceptible de troubler les mesures.

5° *Influence des carbonates*. — Sous l'action du gaz carbonique atmosphérique les solutions de cyanure de potassium se carbonatent progressivement. L'influence des carbonates a été étudiée sur une solution de CNK à la concentration de 120 g/l additionnée de carbonate de sodium cristallisé. On a ajouté au maximum 50 g/l de ce produit.

Il n'exerce pas d'action importante. En particulier le polissage et le dégagement se produisent comme précédemment. Les phénomènes de passivité périodique sont, par contre, réduits dans une large mesure. Le film sombre remarqué dans les solutions de cyanure pur sur l'anode entre 2 v et 2,6 v n'existe plus dans les solutions carbonatées; il est remplacé par un léger film blanc.

Les solutions de cyanures alcalins ordinaires du commerce donnent des résultats comparables à ceux que nous venons d'indiquer pour les solutions de cyanure de potassium pur contenant des carbonates.

6° *Influence du cadmium dissous*. — L'anode de cadmium en se dissolvant dans la solution de cyanure de potassium, donne naissance à des anions complexes. Ceux-ci, dès qu'ils sont présents en quantité suffisante, modifient les phénomènes anodiques.

Afin d'étudier l'action du cadmium dissous, nous avons effectué des essais sur des solutions de cyanure de potassium de concentration comprise entre 60 et 150 g/l, auxquelles était ajoutée une quantité fixe d'hydroxyde de cadmium de 20 g/l.

L'allure générale des courbes tension-courant n'est pas modifiée par cette addition. Cependant, le palier de la courbe débute et se termine généralement à une tension plus faible qu'en solution ne contenant pas de métal. C'est ainsi qu'avec l'électrolyte : CNK, 110 g/l et $\text{Cd}(\text{OH})_2$, 20 g/l, anode 4 cm², écartement d'électrodes 3 cm, le palier de la courbe commence à 1,8 v et se termine vers 2,8 v. Le dégagement gazeux se produit dès 2,9 v.

Les phénomènes anodiques en fonction de la tension appliquée présentent aussi quelques différences. On observe bien successivement l'aspect gris mat, la formation d'un film noir et le brillantage de la surface au fur et à mesure que la tension s'élève. Mais dans les solutions de cyanure de potassium pur le polissage se produisait avant l'apparition du dégagement gazeux permanent alors qu'en présence de cadmium dissous le brillantage est absolument lié à ce dégagement et le film noir ne disparaît que lorsqu'il survient. Toutefois, c'est seulement le brillantage qui lui est lié, et le polissage se produit dans les conditions définies par le palier de la courbe, même pendant que l'anode est recouverte du film noir. On constate qu'il y a effectivement polissage en dissolvant le film dans une solution de cyanure alcalin.

Nous avons vu qu'au-dessus de 3,6 v l'anode devenait mate par électrolyse de la solution de cyanure pur. Il n'en est plus ainsi en présence de cadmium dissous et l'on peut atteindre aisément 6 v sans que le brillantage cesse de se produire. Cela présente, comme nous allons le voir, un très grand intérêt.

II. — Réalisation du polissage.

Ayant ainsi étudié l'action des divers facteurs susceptibles d'intervenir dans le polissage électrolytique du cadmium, il nous reste à fixer les conditions qui permettront d'obtenir le polissage le meilleur.

Polissage en l'absence de dégagement gazeux permanent. — Ainsi que nous l'avons indiqué, on peut polir le cadmium dans les conditions de tension et intensité fixées par le palier de la courbe tension-courant. Le polissage a alors lieu en l'absence de dégagement gazeux permanent, ce dernier se produisant seulement à la fin du palier. La surface est le plus souvent recouverte d'un film sombre facile à éliminer comme nous l'avons dit. On constate alors la disparition des défauts.

Il est possible d'obtenir une surface très brillante. On y parviendra, par exemple, en utilisant une solution de cyanure de potassium à la concentration de 120 g/l

fois l'éclat est toujours voilé et l'anode présente un aspect pins ou moins luisant.

Mais il existe un grave inconvénient à polir dans ces conditions. Il est dû aux bulles gazeuses qui se forment très lentement sur l'anode au cours de l'électrolyse plus rapidement au début. Il ne s'agit pas d'un véritable dégagement gazeux, mais de l'apparition et de la croissance lente de bulles qui adhèrent longtemps au métal, s'échappent lentement et provoquent des irrégularités nuisant gravement à l'aspect macroscopique de la surface polie. Celle-ci est en effet parsemée d'ondulations et de nodosités dues à la non dissolution du métal que recouvrent ces bulles.

Nous n'avons pu parvenir qu'exceptionnellement à éviter leur formation en employant une solution de cyanure de potassium à 120 g/l; tension appliquée 2 v. Finalement nous avons renoncé à procéder au polissage en l'absence de dégagement gazeux permanent.

Polissage avec dégagement gazeux. — Au contraire, le polissage peut être satisfaisant si l'on opère dans des conditions de tension et de densité de courant telles qu'il y ait dégagement gazeux, c'est-à-dire après la fin du palier de la courbe. Le problème consiste alors à se placer dans les conditions les plus favorables au dégagement rapide des bulles qui se forment afin qu'elles n'adhèrent à l'anode que pendant un temps très court. Lorsque ces conditions sont réalisées, on obtient des surfaces présentant un polissage macroscopique parfait, un petit nombre d'irrégularités superficielles d'ailleurs peu accusées et un éclat métallique bien supérieur à celui que l'on pourrait obtenir par polissage mécanique.

L'emploi des solutions de cyanure de potassium pur ne conduit pas à un résultat satisfaisant. On est limité dans la zone des tensions élevées par un gravage de la surface, laquelle devient mate. De plus, les bulles adhèrent au métal et se dégagent avec une vitesse insuffisante.

Les solutions renfermant du cadmium dissous ne présentent point ces inconvénients. On peut en effet élever la tension appliquée dans une large mesure sans voir apparaître aucun gravage sur l'anode. De plus, dès 3,5 v, les bulles se dégagent rapidement et leur adhérence est insignifiante. C'est pourquoi nous avons adopté pour le polissage un électrolyte de cette sorte; il permet d'obtenir un excellent résultat.

Il convient de signaler que l'on peut effectuer aussi un bon polissage avec des solutions contenant cyanure et carbonate ou bien avec des solutions de cyanure de sodium de qualité commerciale (dit 125 0/0). Cependant la surface polie avec de tels électrolytes est toujours légèrement voilée et nous préférons l'addition de cadmium à l'addition de carbonate.

Indiquons encore que le « pouvoir de répartition anodique » des solutions indiquées est excellent, mais la solution de cyanure de potassium pur semble ne posséder cette qualité qu'à un moindre degré.

Technique adoptée. — Nous avons finalement adopté la méthode suivante pour le polissage électrolytique du cadmium.

L'électrolyte est une solution aqueuse de cyanure de potassium à la concentration de 120 g/l additionnée de 20 g/l d'hydroxyde de cadmium. L'opération a lieu à la température ordinaire, sans agitation. La cathode est une lame de fer de 10 cm² ou mieux constituée par deux lames de fer de 5 cm² placées verticalement de part et d'autre de l'anode, laquelle est disposée au centre de la cuve, sa surface étant de 4 cm².

L'anode, après avoir été préparée et dégraissée comme il a été indiqué, est placée dans la cuve d'électrolyse. On établit progressivement la tension ou l'intensité nécessaire au polissage selon que l'on utilise le montage potentiométrique ou le montage direct. La vitesse d'établissement du courant est pratiquement sans influence. On doit, au début, surveiller la tension (ou l'intensité) et la maintenir constante. On poursuit l'électrolyse autant qu'il est nécessaire; elle peut être interrompue puis reprise sans inconvénient à la condition de laisser l'anode quelques instants sans courant dans la cuve avant la reprise.

Lorsque le polissage est terminé, on retire l'anode très rapidement sans interrompre le courant, on la lave immédiatement au jet d'eau et l'on sèche.

En appliquant à la cuve une tension comprise entre 4 et 5 volts, la densité de courant étant de 12 à 25 ampères par dm², on obtient un polissage satisfaisant.

La durée de l'opération dépend évidemment de l'état primitif de la surface à traiter. L'aspect brillant se produit dès le début de l'électrolyse. Des rayures d'émeri 90 sont totalement éliminées en 15 minutes.

Lorsque l'on opère en présence de dégagement gazeux, l'écartement des électrodes peut varier dans de larges limites. Une distance de 20 à 30 mm entre anode et cathode nous a donné des résultats satisfaisants.

(1) P. JACQUET, *Rev. Metallurgie*, 1940, p. 210. — (2) VERNON et STROUD, *Nature*, 1925, 142, 417 et 1161. — (3) CARDECOMME et ORLIAC, *C. R.*, 1941, 213, 333-335. — (4) HERRER et COOMES, *Phys. Rev.*, 1939, 55, 1138. — (5) RIVS et QUINTERO, *Ann. Espan. Fis. Quim.*, 19 4, 82, 1077-1082. — (6) F. UST et ENAY, *Ann. Amer. Electroch.*, oct. 1947, 19.

**N° 98. — Sur l'oxydation des hydrates de carbone
par le sulfate de cérium; par G. BIRSTEIN et M. BLUMENTAL.
(10.8.1939).**

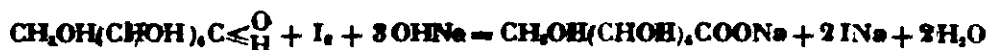
On a étudié l'oxydation du glucose, du fructose et du saccharose par le sulfate de cérium. On a démontré que l'oxydation a lieu d'après des équations stoechiométriques exactes qui dépendent de la structure des sucres particuliers. Cette réaction peut être appliquée au dosage des sucres.

AVANT-PROPOS.

Les recherches très nombreuses, effectuées sur le processus de l'oxydation des hydrates de carbone peuvent être séparées en deux groupes distincts. Le premier (1), que nous laisserons de côté, a pour but d'élucider les problèmes de constitution. On va indiquer ci-dessous les recherches du second groupe, qui ont été faites pour établir les conditions dans lesquelles l'oxydation se fait par une voie ordonnée, suivant des équations stoechiométriques exactes, afin de trouver une base pour la détermination quantitative des hydrocarbures (2).

C'est de ce point de vue que s'est développée la méthode de détermination des hydrates de carbone, à l'aide des solutions alcalines de cuivre en présence de composés polyoxygénés. La plus connue est la liqueur de Fehling. C'était jusqu'à ces derniers temps presque la seule méthode usitée de caractère empirique.

Willstätter et Schudel (3) ont constaté en 1918 que la réaction entre les aldoses et l'iode en solution alcaline permet leur détermination quantitative selon l'équation.



Cette réaction s'effectue d'une façon stoechiométrique exacte. Pour épaisir les cas les plus connus des processus ordonnés de l'oxydation des hydrates de carbone dans un milieu alcalin, nous citerons encore des recherches plus anciennes de Gorup-Besanez (4), selon lequel les seuls produits de l'action de l'ozone en solution alcaline sur le fructose sont l'anhydride carbonique et l'acide formique. Les résultats d'autres nombreuses recherches sur les produits d'oxydation des hydrates de carbone en solution alcaline à l'aide des réactifs différents sont très peu concordants.

On explique ceci par la grande sensibilité des hydrates de carbone à l'action des ions hydroxylés; même des concentrations très peu élevées de ces ions causent des changements importants de structure. Il en résulte que des petites différences de concentration des ions hydroxyles, de température et de temps d'action peuvent être la cause d'effets chimiques importants.

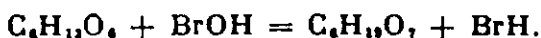
La réaction de Willstätter mentionnée ci-dessus est cependant exactement stoechiométrique, par suite de la grande vitesse du processus direct de l'oxydation, par rapport à laquelle on peut négliger ces vitesses des réactions indirectes, dues aux ions hydroxyles.

Les données publiées sur les produits de l'oxydation des hydrates de carbone en milieu neutre (le plus souvent elles concernent l'oxydation par l'oxygène de l'air ou par l'eau oxygénée avec ou sans catalyseur) sont aussi discordantes. Le grand nombre des produits d'oxydation différents formés dans ces conditions est très remarquable.

Ce résultat se laisse expliquer par la lenteur du processus de l'oxydation. Les recherches de Smolka (5) forment une exception presque unique; en oxydant le glucose par le permanganate de potassium en solution neutre, il a obtenu comme produits de la réaction de l'anhydride carbonique et de l'eau seulement.

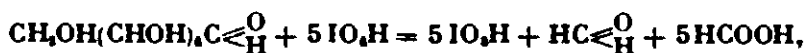
On devrait donc s'attendre à ce que les processus de l'oxydation soient plus explicites et ordonnés si les réactions ont lieu en solution acide. L'action des acides dilués sur les monosaccharides est très lente, même à température élevée; les vitesses plus grandes ont lieu seulement à haute température et avec des concentrations importantes des ions d'hydrogène.

On peut en outre prévoir que dans ces conditions les processus de l'oxydation auront une vitesse assez grande. Ceci est confirmé par des recherches anciennes de Hlasevitz et Haberman (6), qui ont prouvé que l'oxydation des aldoses par l'acide hypobromique se fait suivant l'équation:



Les travaux de L. Perdrix (7) (sur l'action de permanganate de potassium) et surtout de Malaprade (8) (sur l'action de l'acide périodique sur les alcools polyatomiques) ont contribué à élucider le problème de l'oxydation des hydrocarbures en solution acide.

Fleury et Lange (9) ont appliqué la méthode de Malaprade à l'oxydation du glucose et ont trouvé l'équation stoechiométrique suivante:



qui est rigoureusement vérifiée.

Il faut encore citer les recherches très importantes de Criegee (10) sur l'oxydation des glycols par le tétraacétate de plomb en solution dans l'acide acétique glacial. Cette méthode donne des résultats quantitatifs dans les cas des glycols; appliquée aux monosaccharides, elle permet de supposer l'existence des complications mal déterminées du processus de l'oxydation (11).

En tenant compte de ces considérations nous nous sommes arrêtés à l'utilisation du système $\text{Ce}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ce}^{\text{III}}$ pour l'oxydation des hydrates de carbone.

Ce choix a été effectué encore pour cette raison, que le système en question, possède un potentiel d'oxydation élevé (1,57 V) (12).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nos expériences ont démontré que des nombreux sucres et notamment le glucose, le fructose et le saccharose se laissent oxyder par le sulfate de cérium d'après des équations stoechiométriques déterminées, d'une manière qui permet le dosage de ces sucres.

On a utilisé pour l'oxydation la solution du sulfate de cérium 0,13 normale dans l'acide sulfurique normal (5 0/0). Le cérium se dissout très lentement; le titre s'établit le troisième jour seulement. On déterminait la concentration du cérium par le titrage iodométrique.

On a employé le glucose et le fructose anhydre de la Société Merck et le saccharose sous forme du sucre extra pur, raffiné deux fois, qui nous a été gracieusement fourni par la Sucrerie Dobrzelin. Le pouvoir rotatoire spécifique de la solution aqueuse à 10 0/0 de glucose était de $52^{\circ},65$ à 20° au lieu de $52^{\circ},5$ (13) et le pouvoir rotatoire spécifique de la solution à 10 0/0 de fructose desséché sur du chlorure de calcium était à 20° C de $92^{\circ},16$ au lieu de la valeur théorique — 93° (14).

A l'aide d'une série d'expériences préliminaires on a fixé les conditions suivantes de l'oxydation: on met une partie de la solution du sucre, qui en contient 25 mg environ dans un ballon d'Erlenmeyer. On ajoute 25 cm^3 de la solution du sulfate de cérium dont la composition a été indiquée plus haut, on rend la solution acide à l'aide des 5 cm^3 d'acide sulfurique à 5 0/0 pour éviter l'hydrolyse du sulfate de cérium) et on ajoute de l'eau jusqu'à un volume total de 50 cm^3 environ. On chauffe le ballon pendant 30 min. au bain-marie bouillant et on le refroidit ensuite par l'eau, on ajoute de l'iodure de potassium et on titre l'iode chassé par l'excès du cérium à l'aide d'une solution 0,1 normale de thiosulfate de sodium en présence de l'amidon.

Des travaux nombreux et notamment ceux de Lieben (15) ont prouvé que le glycolle constitue un catalyseur caractéristique du processus d'oxydation des sucres.

Nous avons donc exécuté une série d'expériences pour vérifier si l'addition de glycolle raccourcit le temps de chauffage. Il en ressort que l'addition de glycolle en quantité équivalente au sucre (1 mol. pour 1 mol.) n'a pas d'influence dans le cas du glucose et du fructose. L'oxydation du saccharose se fait un peu plus vite en présence du glycolle: on l'a donc ajouté 5 mg de glycolle environ pour chaque essai. En présence de glycolle l'oxydation du saccharose est pratiquement finie au bout de 30 minutes, tandis que sans ce catalyseur la réaction n'est terminée qu'au bout de 90 minutes seulement.

Le tableau suivant fournit quelques exemples:

Quantité de sucre utilisé en mg.	Quantité du cérium consommé en cm^3 de la solution normale	Quantité de l'oxygène en atomes-grammes pour 1 mol de sucre
Glucose		
20,3	1,470	6,52
20,3	1,475	6,54
		en moyenne 6,53
Fructose		
21,8	1,605	6,63
21,8	1,593	6,58
		en moyenne 6,71
Saccharose		
24,7	1,886	13,07
24,7	1,870	12,96
		en moyenne 13,015

Si les produits de l'oxydation avaient été de l'anhydride carbonique et de l'eau seulement, le glucose et le fructose consommeraient 12 atomes-grammes chacune et le saccharose 24 atomes-grammes de l'oxygène par molécule.

Comme la consommation réelle est environ 2 fois moindre, il faut rechercher quels sont les produits de la réaction et leur quantité.

On a vérifié d'abord la quantité d'anhydride carbonique dégagé. A cet effet, on a effectué la réaction avec une quantité plus grande d'hydrate de carbone dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On a chassé l'anhydride carbonique en faisant passer un courant d'air purifié à travers le liquide. L'air qui s'échappait du ballon était desséché dans un tube contenant du chlorure de calcium et capté ensuite dans un tube rempli d'un mélange de chaux et de soude caustique et déterminé par pesée. On a obtenu les résultats suivants :

Quantité du sucre consommé en mg.	Quantité du CO_2 développé en mg.	Quantité du CO_2 en mol. pour 1 mol. de sucre
Glucose		
63,35	7,3	0,471
63,35	7,8	0,504
		en moyenne..... 0,487
Fructose		
63,40	22,8	1,47
42,21	16,2	1,56
		en moyenne..... 1,51
Saccharose		
133,7	30,7	1,96
133,7	34,5	2,08
		en moyenne..... 2,02

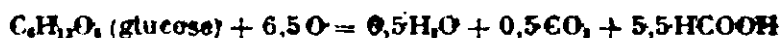
La réaction finie, on a fait un extrait éthéré de la solution. Après évaporation du solvant, le résidu présentait l'odeur propre de l'acide formique et répondait à plusieurs réactions, caractérisant cet acide (16). Pour la détermination quantitative de l'acide formique on a effectué l'oxydation d'une quantité plus grande de sucre dans un ballon à distillation communiquant avec un récepteur rempli de lait de chaux. Après la fin de la réaction on faisait passer par distillation le 9/10 du contenu du ballon et on faisait la détermination de l'acide formique dans le récepteur d'après Scala (17), par la réduction du chlorure mercurique et pesée du calomel obtenu.

Quantité du sucre consommé en mg.	Quantité du calomel formé en mg.	Quantité de HCOOH en mol. pour 1 mol. de sucre
Glucose		
208,08	203,6	5,57
208,08	300,8	5,52
		en moyenne..... 5,54
Fructose		
150,36	140,0	3,50
150,36	142,0	3,65
		en moyenne..... 3,57
Saccharose		
150,00	188,0	9,10
150,00	181,2	8,76
150,00	191,2	9,24
		en moyenne..... 9,03

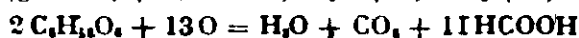
Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Sucre	pour un mol. de sucre		
	Oxygène consommé en atomes-grammes	CO_2 formé en mol.	HCOOH formé en mol.
Glucose.....	6,5	0,5	5,5
Fructose.....	6,5	1,5	3,5
Saccharose...	13,0	2,0	9,0

Dans le cas du glucose la quantité de produits d'oxydation correspond à la quantité de sucre oxydé, ainsi qu'à la quantité d'oxygène consommé selon l'équation stoechiométrique suivante :



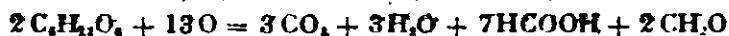
ou bien



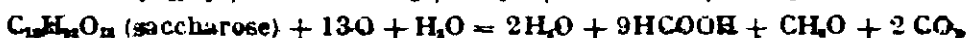
Dans le cas du fructose et du saccharose il faut, pour établir le bilan de la réaction, admettre qu'il se forme de l'aldéhyde formique :



ou bien



et



Pour la détermination qualitative de l'aldéhyde formique on a conduit la réaction comme dans le cas de l'acide formique, toutefois sans réfrigérant.

Les vapeurs formées passaient par un laveur contenant un peu de suspension aqueuse du carbonate de calcium, afin d'arrêter l'acide formique, et ensuite par deux laveurs avec une solution d'ammoniaque à 5 0/0 destinée à absorber l'aldéhyde formique s'il s'était produit. On a recherché la présence de l'aldéhyde formique dans la solution ammoniacale préalablement concentrée à l'aide des réactions avec la solution de fuchsine décolorée par le bioxyde de soufre, avec l'eau de brome et avec la solution ammoniacale du nitrate d'argent (18).

Dans le cas du glucose, les trois réactions donnaient toutes un résultat négatif; dans les cas du fructose et du saccharose la solution de fuchsine se colorait en violet l'eau de brome donnait un précipité jaune et il se formait un miroir d'argent avec la solution ammoniacale du nitrate d'argent. L'aldéhyde formique ne se formait donc pas pendant l'oxydation du glucose, il se produisait cependant dans le cas du fructose et du saccharose, ce qui confirme les équations stoechiométriques, indiquées ci-dessus.

Il fallait vérifier si l'acide et l'aldéhyde formiques, provenant de l'oxydation des sucres, ne subissent pas dans les conditions d'expérience une oxydation ultérieure par le sulfate de cérium.

A cet effet, on a chauffé pendant 1/2 heure au bain-marie, une solution contenant la quantité normalement usitée de sulfate de cérium et d'acide sulfurique ainsi que 30 mg de l'acide formique libre. Le titre du cérium n'a pas changé, l'acide formique ne s'oxyde donc pas dans les conditions de l'expérience.

L'aldéhyde formique chauffé avec du sulfate de cérium dans les mêmes conditions ne changerait pas de titre tant que la teneur de l'aldéhyde ne dépassait pas 5 mg. Des quantités plus grandes d'aldéhyde consommaient une quantité très petite de cérium et notamment 16 mg ont consommé une quantité du sulfate de cérium correspondant à 0,05 cm³ de la solution du thiosulfate à 0,1 N. Comme dans les conditions de l'expérience (25 mg de sucre) le fructose donne 4 mg environ et le saccharose 2 mg environ d'aldéhyde formique, on arrive à la conclusion que l'oxydation de l'aldéhyde ne peut pas non plus être la cause des erreurs.

Afin de vérifier si l'oxydation par le sulfate de cérium convient à la détermination analytique des sucres, nous avons exécuté plusieurs déterminations du saccharose avec des parties de 5 cm³ des solutions obtenues par dilution des solutions à concentration connue par pesée ou déterminée par polarimétrie.

Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant, dans lequel Δ représente l'erreur en pour cent par rapport à la concentration initiale.

Concentration de la solution initiale g. 100 cm ³		Dilution	Le cérium consommé en cm ³ de solution 1N	Concentration de la solution		Δ 0/0
pesée	polarim.			diluée	initiale	
10,1774	—	25 fois	1,571	0,4072	10,18	+ 0,08
—	10,03	20 —	1,808	0,499	9,98	— 0,23
—	10,02	20, —	1,888	0,497	9,94	— 0,62
—	4,94	10 —	1,885	0,496	4,96	+ 0,40
en moyenne.....						$\pm 0,32$

L'équation stoechiométrique de l'oxydation du saccharose représente la somme des équations qui correspondent au fructose et au glucose, ce qui est en concordance avec la composition chimique du saccharose. Les deux groupes s'oxydent donc indépendamment dans le saccharose.

Afin d'étudier comment se comportent d'autres disaccharides, nous avons exécuté également l'oxydation du maltose. On a utilisé le produit de Merck dont la teneur en maltose était de 95,4 0/0 (évaluée par polarimétrie). La consommation d'oxygène après chauffage du mélange de réaction pendant une demi-heure sans glycolle était de 11,03 atomes-grammes pour 1 molécule de maltose; après 2 heures de chauffage 12,75 et après 2 heures de chauffage en présence du glycolle 12,86 atomes-

Comme une molécule de maltose donne par hydrolyse deux molécules de glucose il fallait s'attendre à une consommation de 13 atomes-grammes d'oxygène. Le résultat obtenu s'approche beaucoup de ce chiffre, mais l'oxydation se fait d'une façon considérablement plus lente que dans le cas des autres sucres. On peut supposer que l'oxydation des disaccharides n'est pas directe, mais qu'elle se fait après hydrolyse préalable. Or, il est connu (19) que l'hydrolyse du maltose est beaucoup plus lente que celle du saccharose, ce qui explique la plus faible vitesse de la réaction.

Discussion des résultats.

Dans ce qui précède, on a déduit les équations stoechiométriques suivant lesquelles se fait l'oxydation du glucose, du fructose et du saccharose libres par le sulfate de cérium dans des solutions ne renfermant pas d'autres corps réducteurs et on a indiqué les conditions exactes des réactions.

Les difficultés d'établissement des conditions convenables proviennent des réactions secondaires qui peuvent avoir lieu. C'est pour cette raison qu'il importe de se conformer aux concentrations, températures et durées qu'on a indiquées, parce que dans ces conditions seulement la vitesse des processus secondaires est assez petite pour que l'équation stoechiométrique de la réaction soit satisfaite.

Il faut remarquer de plus que la nouvelle méthode de détermination des hydrates de carbone que nous avons étudiée, ne peut s'appliquer qu'en absence d'impuretés réductrices.

En dehors de l'application analytique les résultats de notre étude amènent certaines remarques d'ordre général.

D'abord se pose la question du mécanisme du processus. L'équation stoechiométrique, qui est un résultat global, n'indique rien sur le mécanisme selon lequel se fait la rupture des liaisons particulières de la chaîne du carbone.

Les études de cinétique de l'oxydation seraient le moyen le plus sûr pour élucider ce mécanisme. Une difficulté principale se présente ici cependant; elle résulte de ce qu'on ne peut pas considérer la diminution de la concentration du sulfate de cérium mesurée directement à un moment donné, comme identique avec une diminution simultanée de la concentration des hydrates de carbone, puisqu'il y a une possibilité de formation des produits intermédiaires. Il est donc difficile de choisir une équation différentielle correspondante. Nous poursuivons cependant les recherches en question et publierons bientôt leurs résultats séparément.

Tout de même, si on tient compte des produits des réactions tant au point de vue qualitatif que quantitatif, on peut élucider dans une certaine mesure le mécanisme du processus.

Si l'on admet une structure furanique du fructose et pyranique du glucose, on peut considérer les produits de l'oxydation des hydrates de carbone étudiés comme des produits d'une oxydation indépendante des groupes particuliers de leurs molécules.

A ce point de vue chaque groupe particulier de la chaîne des hydrates de carbone s'oxyde suivant sa structure et le caractère des groupes voisins d'une manière définie aussi bien en ce qui concerne les produits formés que le nombre d'atomes d'oxygène consommé. Le résultat de l'oxydation de la molécule de l'hydrate de carbone dépend des propriétés des groupes particuliers. Le schéma suivant, par exemple, est probable :

Consommation d'oxygène par les groupes particuliers.

Nombre d'atomes d'oxygène	Glucose	Nombre d'atomes d'oxygène	Fructose
1,50	CHOH $\longrightarrow$ HCOOH + $1/2$ H ₂ O	0,50	CH ₂ OH $\longrightarrow$ CH ₂ O + $1/2$ H ₂ O
1,00	CH — O $\longrightarrow$ $1/2$ CO ₂ + $1/2$ HCOOH	1,50	COH $\longrightarrow$ CO ₂ + $1/2$ H ₂ O
1,00	CHOH $\longrightarrow$	1,00	HOCH $\longrightarrow$ HCOOH
1,00	HOCH $\longrightarrow$	1,00	HCOH $\longrightarrow$ HCOOH
1,00	CHOH $\longrightarrow$	1,00	CH — O $\longrightarrow$ $1/2$ CO ₂ + $1/2$ HCOOH
1,00	CHOH $\longrightarrow$	1,50	CH ₂ OH $\longrightarrow$ HCOOH + $1/2$ H ₂ O
6,50	total : 5,5HCOOH + $1/2$ CO ₂ + $1/2$ H ₂ O	6,50	total : 3,5HCOOH + $1/2$ CO ₂ + CH ₂ O + $1/2$ H ₂ O

Les groupes particuliers s'oxyderaient alors de la façon suivante :

Produits de l'oxydation des groupes particuliers.

Groupe	s'oxyde jusqu'à	Remarques
CHOH $\longrightarrow$	HCOOH	Groupe alcoolique secondaire libre
CH ₂ OH $\longrightarrow$	HCOOH + 1/2 H ₂ O	— — primaire, non compris par l'anneau.
$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \longrightarrow$	CH ₂ O + 1/2 H ₂ O	— — primaire à côté du groupe carbonyle.
$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \wedge \\ \text{CH} - \text{O} \end{array} \longrightarrow$	1/2 CO ₂ + 1/2 HCOOH	— — secondaire fermant l'anneau (masqué),
$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \vee \\ \text{COH} \end{array} \longrightarrow$	CO ₂ + 1/2 H ₂ O	— — carbonyle tertiaire (ou bien alcoolique).

Un tel mécanisme est probablement caractéristique de l'oxydation des hydrates de carbone en solution acide, par opposition aux solutions alcalines, dans lesquelles l'oxydation a plutôt un caractère sélectif, expliqué par l'action secondaire des ions hydroxydes sur les molécules des hydrates de carbone.

En admettant que les produits de la réaction globale et leur rapport quantitatif dépendent entre autres de la vitesse de l'oxydation des groupes particuliers de la chaîne carbonique, ce résultat peut être interprété par l'hypothèse que cette vitesse présente, pour le cas de l'oxydation en solution acide, en grande partie une fonction caractéristique du groupe même et dépend peu de la chaîne moléculaire.

Ce cas n'est pas unique puisqu'on connaît d'autres variables physico-chimiques, qui présentent un caractère additif lié aux groupes, comme par exemple l'énergie libre, les moments dipolaires des corps organiques, etc.

Il faut souligner la présence de l'aldéhyde formique parmi les produits de l'oxydation du fructose et son absence dans le cas du glucose.

Or, il est connu que l'aldéhyde formique se forme habituellement pendant l'oxydation du groupe CH₂OH se trouvant au voisinage d'un groupe hydroxyle libre (20). Cette circonstance se présente dans le cas du fructose, qui possède une structure furanique. L'absence de l'aldéhyde formique dans les produits de l'oxydation du glucose au contraire correspond probablement à la structure pyranique de ce composé.

(1) F. MICHEEL, *Chemie der Zucker-u. Polysaccharide*, Leipzig, 1938, p. 27. — (2) H. MEYER *Analyse u. Konstitutionsbestimmung org. Verb.*, Berlin, 1931, p. 237. — (3) R. WILLSTATTER et G. SCHUELE, *B.*, 1918, 51, 780. — (4) GORUP-BEZANZ, *A.*, 1863, 125, 211. — (5) A. SMOLKA, *M.*, 1887, 8, 126. — (6) BEILSTEIN, *Organische Chemie*, 1938, 31; *Kohlenhydrate*, p. 91, 321, 424. — (7) L. PERDRIX, *C. R.*, 1896, 123, 948. — (8) MALAPRADE, *C. R.*, 1928, 186, 382; *Bull.* (5), 1937, 4, 906. — (9) P. FLEURY et J. LANOR, *C. R.*, 1932, 196, 1395. — (10) R. CRIEGER, *B.*, 1931, 54, 260; 1932, 211, 2495. — (11) KARRER, *Helv. Chim. Acta*, 1934, 17, 363; R. CRIEGER, *B.*, 1935, 98, 665. — (12) LANDOLT-BORNSTEIN, *Z. Phys. Chem.*, 1, IV Aufl., 1912, p. 1209; *Annual Tables 9 Electromotive Forces*, 1937, p. 60-31. — (13) CHORYOUNE, *Chimie des hydrates de carbone*, Moscou, 1938, p. 12. — (14) CHORYOUNE, *loc. cit.* — (15) LIEBEN, *Biochem. Z.*, 1929, 207, 91; 1932, 252, 420; 1935, 279, 321; 1937, 292, 97, 371. — (16) BEILSTEIN, IV Aufl. I, 1928, p. 9; MEYER, *loc. cit.*, p. 567. — (17) SCALA, *Gazz. Chim. Italiana*, 1894, 20, 394. — (18) BEILSTEIN, 4^e éd. I, 1928, p. 289; MEYER, *loc. cit.*, p. 583. — (19) CHORYOUNE, *loc. cit.* — (20) CRIEGER, *loc. cit.*

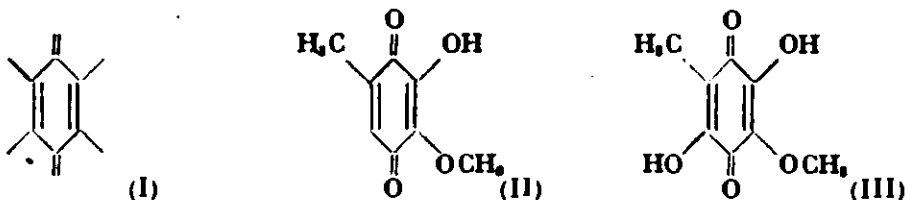
Laboratoire des recherches des sucres
« Mata Wies » et « Chetmica ».

N° 99. — Contribution à la connaissance des aminoquinones halogénées ; par BUU-HOI (5.2.44).

L'auteur décrit dans le présent mémoire la synthèse d'une série nouvelle de dérivés aminés et halogénés de la toluquinone et de la 1.4-naphtoquinone; certaines de ces combinaisons sont intéressantes du point de vue physiologique en raison de leurs propriétés antimicrobiennes intenses, qui les rapprochent de la famille des quinones naturelles bactéricides. La couleur et les propriétés tinctoriales de ces composés sont également évoquées.

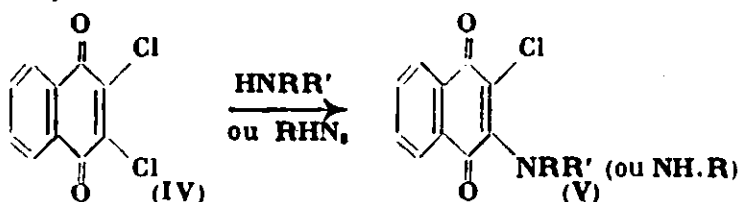
Il y a déjà quelque temps (1), j'ai pu montrer sur l'exemple des colorants polyéthéniques dérivés de la para-aminophénylesulfamide et de ses analogues, qu'il

est encore souvent profitable, en matière de chimiothérapie, de se laisser guider, comme le faisaient Ehrlich, Laveran, Nicolle, etc..., par l'idée que la couleur et les propriétés tinctoriales des corps décèlent parfois des qualités thérapeutiques intéressantes. Un des chromophores les plus remarquables est sans conteste le groupement paraquinone (I), puisqu'il est à la base d'un nombre considérable



de colorants scientifiques ou industriels. Ce fait bien connu en Chimie tinctoriale trouve actuellement un écho surprenant dans le domaine de la physiologie, dans le fait qu'un très grand nombre de substances secrétées par des champignons ou des microorganismes et qui ont été reconnues comme étant de puissants bactéricides, sont également des composés quinoniques. C'est le cas, par exemple, de la fumigatine (II) ou de la spinulosine (III); d'autres substances de la même famille telles que le citrinine, ne sont pas à proprement parler des quinones, mais dérivent du groupe des quinométhanes. Dans ces composés naturels, il est intéressant de noter qu'il existe non seulement un chromophore, mais un ou plusieurs auxochromes qui sont ici des fonctions phénol. Ces auxochromes jouent probablement un rôle important, de même que les hydroxyles de l'alizarine en jouent un dans le domaine de la teinture. Ces considérations nous ont amené naturellement à l'étude des molécules renfermant à la fois le groupement quinone et divers auxochromes, en particulier des fonctions amine ou arylamine; étant bien connu également le fait que l'introduction d'halogènes dans les combinaisons organiques augmentait leur pouvoir antiseptique, il a été décidé que l'on commencerait par étudier les quinones aminohalogénées de ce point de vue.

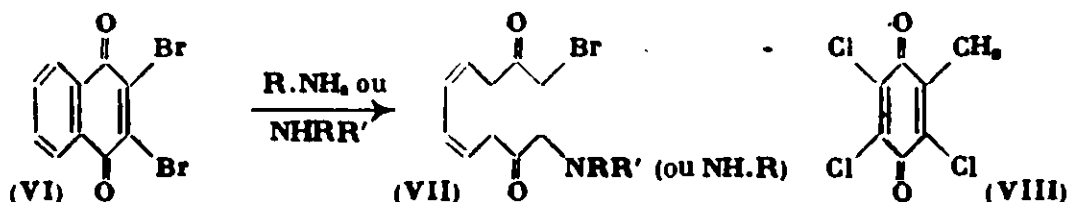
Il a été reconnu depuis longtemps que la 2,3-dichloro-1,4-naphtoquinone (IV) réagit facilement avec les amines primaires et secondaires pour donner naissance à des 2-amino-3-chloro-1,4-naphtoquinones de formule générale (V). Plagemann (2)



a montré que, dans tous les cas, un seul des 2 atomes de chlore réagit; l'autre reste inerte. Cet auteur a obtenu ainsi une série d'amino-chloro-1,4-naphtoquinones dans la formule desquelles R et R' peuvent être acycliques ou aromatiques; plus tard, d'autres chimistes se sont également intéressés à cette réaction: Brass (3) a montré, par exemple, que (V) se combine à la benzidine en quantités équimoléculaires: seule, l'une des deux fonctions amine entre en réaction. Fries et Ochwat (4) ont remarqué que certaines amines sont incapables d'entrer en réaction: c'est le cas de l'ortho-nitraniline, de la β -amino-anthraquinone, et de la 2-chloro-3-amino-1,4-naphtoquinone, qui ne se combinent pas à la dichloronaphtoquinone, même par fusion des composants ou en présence de catalyseurs (Naturkupper C, Cl, Zn, pyridine, etc...). Nous verrons plus loin qu'il en est de même pour d'autres amines stériquement empêchées, comme la 1-nitro-2-naphtylamine. Les substances de formule (V) ainsi obtenues sont en général fortement colorées, tout au moins en solution; certaines d'entre elles sont de bons colorants de cuve, ce qui explique l'intérêt qu'on portait autrefois à ces combinaisons. Dans le présent mémoire, nous décrirons la condensation de (V) avec les amines suivantes: pipéridine, ortho-anisidine, para-anisidine, 2-aminobenzothiazol, α -naphtylamine, 1,2-naphtylène-diamine, 1,5-naphtylène-diamine, para-phénylènediamine, 4-amino-benzophénone, acide anthranilique, acide méta- et para-aminobenzolques, acide 5-amino-salicylique, N-éthyl-aniline, 3,8-diaminopyrène, para-aminophényl-sulfamide. Nous avons constaté que: 1° En accord avec les observations faites jusqu'ici, un seul atome de chlore de (V) entre en réaction; 2° dans le cas des diamines, sauf pour les dérivés ortho, une seule des fonctions amines entre en réaction; 3° les substances obtenues fondent très haut, sauf dans le cas des combinaisons avec les amines secondaires (pipéridine, éthylaniline); 4° les ortho-diamines telles que la 1,2-naphtylène-diamine donnent uniquement naissance à des chloro-oxy-phénazines, fait qui avait déjà été observé sur l'orthophénylène-diamine par Zincke et Schmidt (5). L'étude bactériologique de tous ces composés nouveaux, ainsi que celle des corps

du même genre déjà décrits par Plagemann, Brass ou Fries et Ochwat, sera décrite en détail dans une étude d'ensemble sur des essais de chimiothérapie antituberculeuse (6). Signalons toutefois déjà que certains de ces corps, tels que les dérivés de condensation de (V) avec les naphtylamines ou les diamines, sont doués d'une activité importante contre le bacille de Koch (expériences *in vitro*). Cette activité dépend d'une manière étroite de la nature chimique de l'amine dont on est partie, — tout comme dans le cas des colorants polyméthéniques dont il a été question au début de ce mémoire.

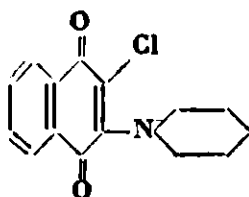
L'étude de la condensation des amines avec la 2.3-dibromo-1.4-naphtoquinone (VI) en 2-bromo-3-amino-1.4-naphtoquinones de formule générale (VII) a été



également faite depuis longtemps, en particulier par Miller (7), puis par Liebermann et Schlossberg (8), et enfin par Lindenbaum (9). Nous avons à notre tour condensé (VI) avec les amines suivantes : 2-amino-benzothiazol, para-aminophényl-sulfamide, acide para-aminobenzoïque, 1.5-diaminonaphtalène et 3.8-diaminopyrène. Les composés nouveaux ainsi obtenus ressemblent beaucoup à ceux dérivés de la dichloronaphtoquinone, la couleur étant un peu plus foncée. Enfin, pour terminer, signalons que nous avons également condensé la β -naphtylamine avec la trichloro-toluquinone (VIII) : nous avons obtenu ainsi la 5-chloro-3.6. β -dinaphtylamino-toluquinone, qui possède également vis-à-vis du bacille de Koch des qualités antimicrobiennes (la condensation de (VIII) avec certaines amines aromatiques avait déjà fait l'objet d'études de la part de quelques auteurs, en particulier Knapp et Schultz).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

2-Chloro-3-(N-pipéridyl)-1.4-naphtoquinone $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NCl}$



La pipéridine réagit avec vigueur sur (IV) en solution alcoolique, avec dégagement de chaleur; par concentration de la liqueur rouge obtenue, on obtient des croûtes cristallines rouge clair, très solubles dans l'alcool à chaud, dans l'acétone, et fondant à 62°-63° (recristallisation de l'alcool). Les solutions sont rouge vif et teignent fortement les fibres en rouge.

Trouvé N 5,3 Calculé N 5,09

2-Chloro-3-(α -naphtylamino)-1.4-naphtoquinone: (V) avec $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{C}_{10}\text{H}_7$ (α). On chauffe quelques minutes au reflux un mélange de (IV) et d' α -naphtylamine au sein de l'alcool; tout se dissout. Par refroidissement, on obtient de belles aiguilles violacées, fondant après recristallisation de l'alcool vers 169°-170°; le produit se dissout dans l'acide sulfurique concentré en violet foncé; les solutions alcooliques sont rouge brun.

Trouvé N 4,3 Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NCl}$: N 4,38

2-Chloro-3-(β -naphtylamino)-1.4-naphtoquinone: (V) avec $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$. — Ce corps se prépare comme son isomère α ; il a déjà été décrit par Fries et Ochwat. Ce sont de belles aiguilles rouge violacé très peu solubles dans l'alcool à froid, fondant à 199° (les auteurs précédents indiquent $\text{F} = 194^\circ$). L'acide sulfurique fournit des solutions violet foncé, et l'acétone, des solutions rouges à propriétés tinctoriales marquées.

2-Chloro-3-(2'-méthoxyanilino)-1.4-naphtoquinone: (V) avec $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = (\text{a})\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$. — Poudre cristalline fine, de couleur rouge violacé, $\text{F} = 129^\circ$ (de l'alcool). Les solutions alcooliques (assez soluble) ou acétoniques sont d'un brun rouge foncé intense; les liqueurs sulfuriques sont violet foncé.

Trouvé N 4,4 Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NCl}$: N 4,4

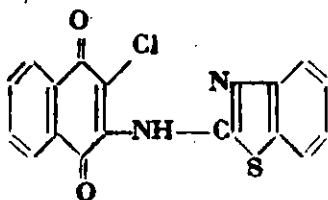
2-Chloro-3-(4'-méthoxyanilino)-1.4-naphloquinone : (V) avec $R = H$, $R' = (.)OCH_3.C_6H_5$. — Ce sont de grosses paillettes brillantes, à reflets mordorés, violettes, peu solubles dans l'alcool. Les solutions alcooliques sont rouge violacé, les solutions sulfuriques violet foncé, $F = 223^\circ$ (de l'alcool).

Trouvé N 4,6 Calculé pour $C_{17}H_{11}O_4NCl$: N 4,4

2-Chloro-3-(N-éthylanilino)-1.4-naphloquinone : (V) avec $R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5$. — Touffes de cristaux mamelonnés de couleur rouge, solubles dans l'alcool en rouge violacé intense, $F = 93^\circ$ (cristallise du méthanol, difficilement); les solutions dans l'acide sulfurique sont bleu verdâtre.

Trouvé N 4,6 Calculé pour $C_{19}H_{15}O_4NCl$: N 4,5

2-Chloro-3-(2'-benzothiazylamino)-1.4-naphtyoquinone $C_{17}H_9O_4N_2S$:



Le 2-amino-benzothiazol réagit très facilement avec (IV) en milieu alcoolique tout comme une naphtylamine; le produit de condensation cristallise de l'alcool (peu soluble) sous forme de fins cristaux brun violacé, donnant avec l'acide acétique de belles solutions rouge pourpre; l'acide sulfurique le dissout en brun sépia, $F = 204^\circ$ (avec décomposition).

Trouvé N 7,8 Calculé pour $C_{17}H_9O_4N_2S$: N 8,1

2-Chloro-1.4-naphloquinonyl-3-amino-4'-benzophénone : (V) avec $R = H$, $R' = C_6H_5.CO.C_6H_5$ (.) — La 4-amino-benzophénone réagit très lentement avec (IV): il faut chauffer le mélange des 2 corps pendant 24 heures dans l'alcool. On obtient alors des cristaux prismatiques rouges à reflets brillants, très peu solubles dans l'alcool, $F = 233^\circ$. Les solutions sulfuriques sont de couleur violet fraise écrasée.

Trouvé N 3,8 Calculé pour $C_{22}H_{15}O_4NCl$: N 3,6

Acide 3-[2-chloro-1.4-naphloquinonyl]-N-anthranilique : (V) avec $R = H$, $R' = C_6H_5.CO_2H$ (.) — On chauffe au reflux (IV) avec un excès d'acide anthranilique et quelques gouttes de diéthylaniline pendant 24 heures dans l'alcool. Par refroidissement, on obtient des cristaux rouge brique, fondant instantanément à 235° (avec décomposition), solubles dans l'ammoniaque diluée en donnant une solution rouge rose, et dans l'acide sulfurique en donnant une solution rouge violacé.

Trouvé N 4,5 Calculé pour $C_{17}H_{11}O_5NCl$: N 4,3

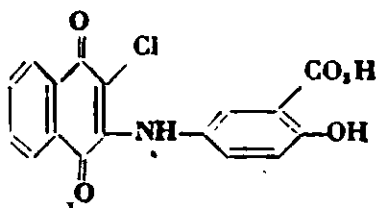
Acide 3-[(N)-2-chloro-1.4-naphloquinonyl]-métaaminobenzolque : (V) avec $R = H$, $R' = C_6H_4.CO_2H$ (.) — Se prépare comme son isomère ci-dessus; beaux cristaux rouge vif, vermillon, brillants, peu soluble dans l'alcool, fondant avec décomposition au-dessus de $278^\circ-280^\circ$. Les solutions dans l'ammoniaque diluée sont violettes, celles dans l'acide sulfurique concentré sont rouge violacé foncé.

Trouvé N 4,7 Calculé pour $C_{17}H_{11}O_5NCl$: N 4,3

Acide 3-[(N)-2-chloro-1.4-naphloquinonyl]-paraaminobenzolque : (V) avec $R = H$, $R' = C_6H_4.CO_2H$ (.) — Beaux cristaux brun orangé, brillants, très peu solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, $F = 310^\circ$ (décomposition). Les solutions dans l'ammoniaque diluée sont violettes, celles dans l'acide sulfurique sont rouge pourpre.

Trouvé N 4,7 Calculé pour $C_{17}H_{11}O_5NCl$: N 4,3

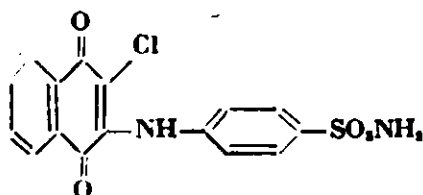
Acide 3-[(N)-2-chloro-1.4-naphloquinonyl]-5'-aminosalicylique :



C'est une poudre cristalline brun rouge, presque insoluble dans l'alcool même bouillant, peu soluble dans l'acide acétique, fondant avec décomposition vers 278°-280°. Les solutions dans l'ammoniaque diluée sont violettes, celles dans l'acide sulfurique sont rouge violacé foncé.

Trouvé N 4,2 Calculé pour $C_{17}H_{10}O_2NCl$: N 4,08

3-[(N-)-2-chloro-1.4-naphthoquinonyl]-paraminophénylsulfamide :



On chauffe les composants en solution acétique pendant 24 heures en présence d'une trace de diéthylaniline. On obtient par refroidissement des cristaux brun rouge, se décomposant avec noircissement au-dessus de 300°. Les solutions sulfuriques sont rouge violacé pourpre.

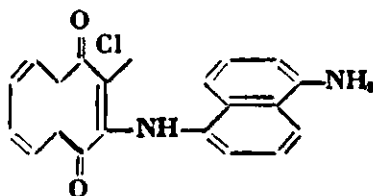
Trouvé N 7,7 Calculé pour $C_{18}H_{11}O_2N_2ClS$: N 7,6

3-[(N-)-2-chloro-1.4-naphthoquinonyl]-paraphénylènediamine : (V) avec $R = H$, $R' = C_6H_4-NH_2$ (4). — Ce sont des cristaux bleu foncé (de l'alcool), ne fondant pas encore à 300°, peu solubles dans l'alcool et le benzène, plus solubles dans l'acide acétique. Quel que soit la durée et les conditions de réaction, il a été impossible de faire entrer le second groupement aminé en réaction.

Trouvé N 9,2 Calculé pour $C_{18}H_{11}O_2ClN_2$: N 9,4

Teint les fibres en cuve.

3[(N-)-2-chloro-1.4-naphthoquinonyl]-naphylène-1'.5'-diamine :

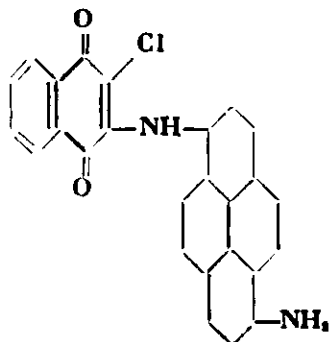


Par chauffage des 2 composants en milieu alcoolique, on obtient une poudre bleu foncé presque insoluble dans l'alcool, très peu soluble dans le benzène. Les solutions acétoniques sont bleu violacé, les solutions sulfuriques sont brun violet; le produit ne fond pas encore à 350°.

Trouvé N 8,2 Calculé pour $C_{20}H_{13}O_2N_2Cl$: N 8,0

Teint les fibres en cuve.

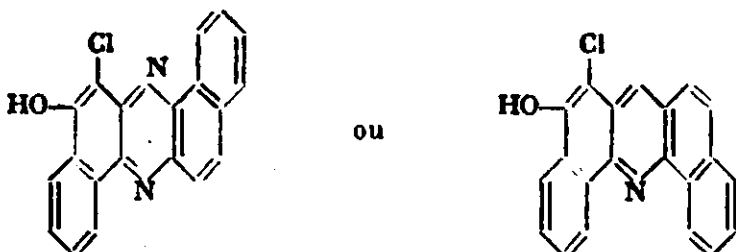
3-[(N-)-2-chloro-1.4-naphthoquinonyl]-pyrène-3'.8'-diamine :



On fait réagir (IV) avec le 3.8-diaminopyrène en solution acétique. On obtient de cette façon une poudre brun noir ne fondant pas encore à 320°, insoluble dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, etc..., soluble dans l'acide sulfurique en donnant une solution brune. Teint les fibres en cuve.

Trouvé N 6,2 Calculé pour $C_{21}H_{13}O_2N_2Cl$: N 6,6

7-Oxy-8-chloro-1.2.5.6-dibenzophénazine ou **1-chloro-2-oxy-3.4.5.6-dibenzophénazine** (ou mélange des 2):

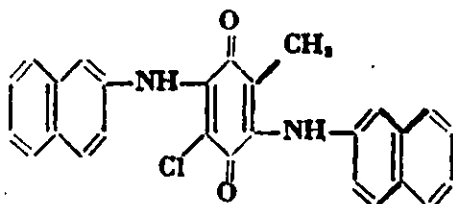


On chauffe ensemble des quantités équimoléculaires de (IV) et de 1.2-naphtylène-diamine; on obtient une poudre brun rouge presque insoluble dans l'alcool, soluble dans la pyridine, fondant au-dessus de 300°, et renfermant du chlore. Le produit est soluble dans les alcalis caustiques, et s'oxyde par l'acide chromique en une orthoquinone orangée.

Trouvé N 8,7 Calculé pour $C_{20}H_{11}ON_2Cl$: N 8,5

Nous n'avons pu faire réagir dans les mêmes conditions (IV) avec la 2.3-diaminophénazine.

5-Chloro-3.6-di- β -naphtylamino-toluquinone $C_{27}H_{19}O_2N_2Cl$:



La trichlorotoluquinone réagit instantanément avec la β -naphtylamine au sein de l'alcool chaud. On obtient de cette façon de belles paillettes violet foncé très peu solubles dans l'alcool, l'acide acétique (solutions violettes), ne fondant pas encore à 320°, et se dissolvant dans l'acide sulfurique en donnant une liqueur verdâtre.

Trouvé N 6,6 Calculé pour $C_{27}H_{19}O_2N_2Cl$: N 6,4

2-Bromo-3-(β -benzothiazylamino)-1.4-naphloquinone $C_{21}H_9O_2N_2SBr$. — Ce sont de belles paillettes brillantes brun rouge à reflets mordorés peu solubles dans l'alcool, se décomposant au-dessus de 300°. Les solutions acétiques sont rouge violacé, les solutions sulfuriques sont brun violacé (la couleur vire au rouge par addition d'eau).

Trouvé N 7,0 Calculé N 6,9

3[(N)-2-bromo-1.4-naphloquinonyl]-paraaminophénylsulfamide. — Ce sont de beaux cristaux prismatiques rouges (de l'acide acétique où ils sont peu solubles), presque insolubles dans l'alcool. Se décomposent au-dessus de 280° environ. Les solutions dans l'acide sulfurique sont d'un rouge violacé intense.

Trouvé N 7,1 Calculé pour $C_{28}H_{19}O_2N_3SBr$: N 6,8

Acide 3[(N)-2-bromo-1.4-naphloquinonyl]-paraaminobenzolique (VII) avec $R = H$, $R' = C_6H_4CO_2H$ (4). — Ce sont des cristaux brun orangé, très peu solubles dans l'acide acétique, ne fondant pas encore vers 300° et se dissolvant dans l'ammoniaque aqueuse diluée en rouge violacé; les solutions sulfuriques sont rouge pourpre.

Trouvé N 4,0 Calculé pour $C_{31}H_{19}O_4N_3Br$: N 3,7

3[(N)-2-bromo-1.4-naphloquinonyl]-naphtylène-1'.5'-diamine. — Se prépare et se présente de la même façon que son analogue chloré décrit plus haut: c'est une poudre bleu noir ne fondant pas encore à 350°, extrêmement peu soluble, et teignant les fibres en cuve.

Trouvé N 7,2 Calculé pour $C_{28}H_{19}O_2N_3Br$: N 7,1

3[(N)-2-bromo-1.4-naphloquinonyl]-pyrènylène-3'.8'-diamine. — Poudre brun noir, ne fondant pas encore à 325°, insoluble dans les solvants usuels, mais teignant les fibres en cuve.

Trouvé Calculé pour $C_{30}H_{19}O_2N_3Br$: N 6,0

Préparation des matières premières. — La 2.3-dichloro-1.4-naphtoquinone (IV) se prépare au mieux par oxydation de l'acide α -naphtol-sulfonique au moyen du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique selon la méthode de Weichhardt modifiée par Ullmann et Ettisch (10). On cristallise le produit obtenu dans l'acide acétique. La 2.3-dibromo-1.4-naphtoquinone (VI) ne se forme qu'en quantités infimes dans l'oxydation directe de l' α -naphtol par le brome selon les indications de Diehl et Merz (11). Elle se prépare au mieux en traitant la 2-bromo-1.4-naphtoquinone par le brome en présence d'iode et en milieu acétique. La trichlorotoluquinone s'obtient par oxydation de l'ortho-toluidine au moyen du bichromate de sodium selon Elbs et Brunnschweiler (12) (avec de mauvais rendements, d'ailleurs).

(1) BUU-HOI, C. R. Acad. Sc., 1942, 315, 580. — (2) Ber. deutsch. chem. Ges., 1882, 11, 484; von KNAPP et SCHULTZ, Liebig's Ann., 1881, 210, 189. — (3) Ber. deutsch. chem. Ges., 1912, 45, 2581. — (4) Ber. deutsch. chem. Ges., 1923, 56, 1291, 1811, 1817. — (5) Liebig's Ann., t. 285, p. 32. — (6) Travail inédit, à paraître. — (7) Journal de la Société chimique russe, t. 16, p. 420. — (8) Ber. deutsch. chem. Ges., 1899, 32, 2101. — (9) Ber. deutsch. chem. Ges., 1901, 34, 1052. — (10) Ber. deutsch. chem. Ges., 1921, 54, 261. — (11) Ber. deutsch. chem. Ges., 1878, 11, 1065. — (12) J. für prakt. Chem. [2], t. 58, p. 559.

Note. — J'ai pu prendre connaissance, depuis ce travail, d'une publication de M. Willstaed (*Svensk Kemisk Tidskrift*, 1942 54 p. 228) dans laquelle cet auteur annonce également que, par l'introduction de radicaux naphthaléniques dans certaines molécules de colorants basiques, on peut obtenir des substances teignant le bacille de Koch et empêchant la croissance de ce dernier.

Ecole Polytechnique, Paris.
(Laboratoire de Chimie organique.)

N° 100. — Conditions de précipitation des borates de plomb préparés à partir de l'acide borique et d'un sel de plomb en milieu ammoniacal; par Georges BOUCHET et Celia MARTINEZ (3.1.44).

La précipitation de borate de plomb à partir d'un sel soluble de plomb et d'un borate alcalin donne des produits retenant par adsorption des sels alcalins qui sont difficilement éliminés par lavage. La présente étude a pour objet de rechercher la composition des précipités obtenus à partir d'acétate de plomb et d'acide borique dissout dans de l'ammoniaque en fonction des concentrations respectives de ces corps.

Historique.

Rose (*Pogg. Ann.*, 1833, 29, 445) a signalé la préparation d'un métaborate de plomb $PbO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ par mélange de solutions de borax et de nitrate neutre de plomb.

Thompson (*Trans. Ceram. Society*, 1918, 18, 510-511) conseille de préparer le métaborate de plomb $PbO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ par mélange de solutions saturées froides de nitrate de plomb et de borax en proportions équimoléculaires en milieu ammoniacal. Le précipité se dépose lentement. Il est lavé par décantation plusieurs fois, puis filtré sur Büchner et séché à 100°-105°.

Thompson obtenait des corps dans lesquels le 0/0 de plomb variait de 65,31 à 68,18.

Dans une autre méthode de préparation Thompson ajoute un excès d'une solution de nitrate de plomb à une solution saturée de borax et obtient ainsi un précipité se déposant plus rapidement.

Brown et Partington (*I. Soc. Chem. Ind. Trans.*, 1925, 44, 325) ont repris les mêmes préparations que Thompson en faisant varier les quantités d'ammoniaque. Ils confirment la formule du métaborate de plomb.

Plus tard Rollet et Peng-Chung-Ming (*Comptes rendus*, 1933, 196, 1669-1970) signalent un mode de formation du métaborate de plomb. Ces auteurs ont préparé un chloroborate de plomb $B_2O_3 \cdot PbO \cdot Cl \cdot Pb \cdot H_2O$ à partir d'une solution de borax et de chlorure de plomb. Avec un excès de borax il y a transformation du précipité de chloroborate en métaborate de plomb.

Toutes ces préparations ont l'inconvénient de donner des précipités de borate de plomb retenant des sels alcalins par adsorption.

Nous avons donc cherché à obtenir des borates de plomb exempts de sels alcalins en partant d'acide borique dissout dans l'ammoniaque et d'acétate de plomb. Les précipités obtenus séchés et fondus donnent des verres ne contenant que B_2O_3 et PbO , tous les autres composés ayant été volatilisés à la température de

Technique analytique.

L'absence de sels alcalins dans le précipité qui, une fois fondu, est uniquement constitué par B_2O_3 et PbO permet une technique analytique particulière : la pesée du précipité fondu donne le total $B_2O_3 + PbO$; on précipite le plomb restant en solution à l'état de sulfate qui est pesé; comme on est parti d'une quantité connue d'acétate de plomb, on en déduit par différence la quantité de PbO dans le précipité fondu; une deuxième différence donne la quantité de B_2O_3 dans le précipité.

L'on calcule ensuite le rendement en B_2O_3 , qui est le rapport entre le B_2O_3 présent dans le précipité et le B_2O_3 initial, le rendement en ammoniacque qui est le rapport entre la quantité d'ammoniacque correspondant à la quantité de PbO précipité à l'état de borate et la quantité totale d'ammoniacque ajoutée, le rendement en plomb qui est le rapport entre la quantité de PbO précipité à l'état de borate et la quantité de PbO correspondant à l'acétate.

Précipitation des borates de plomb.

1° Dans une première étude nous avons fait varier la quantité d'acide borique. Pour cela, à une quantité constante d'acétate de Pb nous avons ajouté une quantité constante d'ammoniacque tenant en solution des quantités variables d'acide borique. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

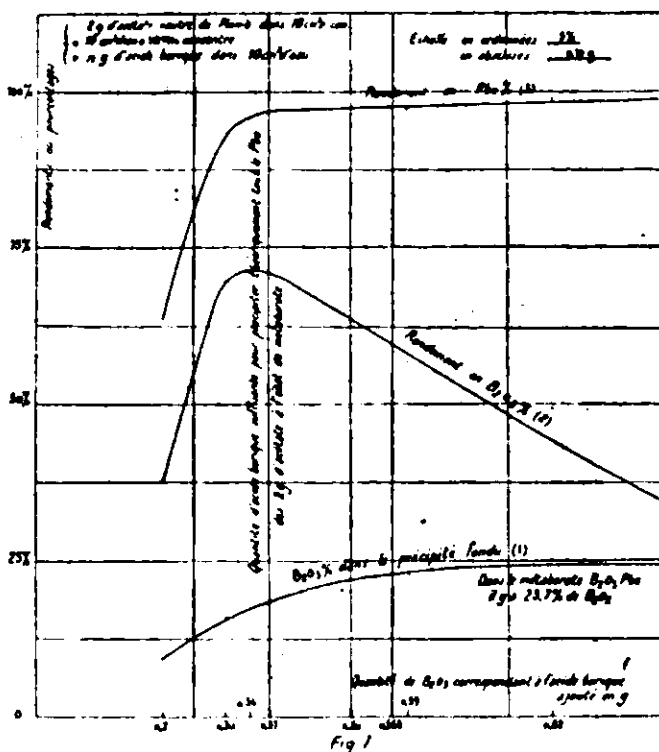
Chaque essai est effectué sur :

2 g d'acétate neutre de Pb dans 10 cm³ d'eau (PbO corresp. = 1,18).

n g acide borique dans 10 cm³ d'ammoniacque.

	BO_2H_3 ajouté	B_2O_3 corres- pondant au BO_2H_3 ajouté	$B_2O_3 +$ PbO fondu	Pb du filtrat en PbO	PbO du précipité	B_2O_3 dans le précipité fondu	B_2O_3 dans le précipité fondu en 0/0	Rende- ment B_2O_3 0/0	Rende- ment PbO 0/0
1	0,364	0,206	0,825	0,433	0,747	0,078	9,4	37,8	63,2
2	0,527	0,298	1,305	0,083	1,097	0,206	15,9	70	93
8	0,601	0,340	1,387	0,036	1,144	0,243	17,5	71,5	96,5
4	0,877	0,496	1,340	0,111	1,069	0,271	20,2	54,5	91
5	1,049	0,590	1,484	0,033	1,147	0,837	22,6	57	97,5
6	1,451	0,820	1,580	0,008	1,172	0,408	25,8	49,8	99
7	1,787	0,980	1,478	0,027	1,153	0,325	22	33,2	97,5

On porte sur un graphique (ilg. 1) :



- 1° Le 0/0 de B_2O_3 dans le précipité fondu;
- 2° Le rendement en B_2O_3 en 0/0;
- 3° Le rendement en PbO en 0/0.

Les courbes montrent que :

Courbe 1. — Le 0/0 de B_2O_3 dans le précipité fondu tend à devenir constant quel que soit l'excès d'acide borique ajouté. Ce 0/0 semble correspondre au métaborate théorique de formule B_2O_3, PbO à 23,7 0/0 de B_2O_3 .

Courbe 2. — Lorsque l'acide borique est en très petite quantité on ne le retrouve pas entièrement dans le précipité. Pour de grandes quantités d'acide borique, il en reste dans la solution un gros excès puisque la quantité fixée est celle qui correspond au métaborate. Le maximum de cette courbe a lieu pour la quantité théorique d'acide borique qui correspond à la précipitation à l'état de métaborate de la totalité du plomb de l'acétate de plomb mis dans l'essai.

Courbe 3. — Le plomb ne précipite entièrement que pour un excès d'acide borique, ceci est une conséquence de la loi d'action de masse;

2° Dans une deuxième étude nous avons choisi comme facteur variable la quantité d'ammoniaque ajoutée en laissant les quantités d'acétate de plomb et d'acide borique constantes. Nous avons fait deux séries d'essais :

a) Une première série en fixant la quantité d'acide borique à 1 g (gros excès acide borique, voir 1^{re} étude);

b) Une deuxième série en fixant la quantité d'acide borique à 0,655 g (quantité théorique d'acide borique nécessaire pour précipiter la totalité des 2 g d'acétate de Pb à l'état de métaborate).

Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

Première série d'essais. — Chaque essai est effectué sur :

2 g d'acétate de plomb (PbO correspondant = 1,18) dans 10 cm³ d'eau.

1 g d'acide borique (B_2O_3 correspondant = 0,565).

40 cm³ d'eau.

n cm³ d'ammoniaque complétés à 10 cm³.

	NH ₃ ajouté en cm ³ (22° B)	NH ₃ ajouté en g	B ₂ O ₃ + PbO fondu	Pb du filtrat en PbO	PbO du précipité	B ₂ O ₃ dans le précipité fondu	B ₂ O ₃ dans le précipité fondu en 0/0	Rendement B ₂ O ₃ 0/0	NH ₃ ayant pré- cipité le Pb du précipité en g	Rendement NH ₃ 0/0	Rendement PbO 0/0
1	0,250	0,050	0,468	0,810	0,370	0,098	21	17,4	0,05	100	31,4
2	0,500	0,100	0,765	0,580	0,600	0,165	21,5	28,2	0,091	90	51
3	0,750	0,150	1,098	0,326	0,854	0,244	21,8	43,2	0,130	88	72
4	1	0,200	1,341	0,103	1,077	0,264	19,7	48,7	0,164	75	96,5
5	1,5	0,300	1,472	0,008	1,172	0,300	20,4	53,2	0,179	59	100
6	2,5	0,50	1,459		1,180	0,279	19,1	49,5	0,180	35	100
7	5	1	1,528	0,0015	1,178	0,360	22,9	62	0,180	18	100
8	10	2	1,484	0,030	1,150	0,334	22,6	59,2	0,175	8,7	97,5

Deuxième série d'essais. — Chaque essai est effectué sur :

2 g d'acétate de plomb (PbO correspondant = 1,18) dans 10 cm³ d'eau.

0,655 g d'acide borique (B_2O_3 correspondant = 0,37 g).

40 cm³ d'eau.

n cm³ d'ammoniaque complétés à 10 cm³.

	NH ₃ ajouté en cm ³ (22° B)	NH ₃ ajouté en g	B ₂ O ₃ + PbO fondu	Pb du filtrat en PbO	PbO du précipité	B ₂ O ₃ dans le précipité fondu	B ₂ O ₃ dans le précipité fondu en 0/0	Rendement B ₂ O ₃ 0/0	NH ₃ ayant pré- cipité le Pb du précipité en g	Rendement NH ₃ 0/0	Rendement PbO 0/0
1	0,25	0,05	le précipité se redissout dans la liqueur								
2	0,5	0,10	0,816	0,44	0,74	0,056	9,3	20,2	0,110	100	62,6
3	1	0,20	1,344	0,048	1,17	0,214	15	58	0,172	85	95,8
4	2	0,40	1,42	0	1,18	0,241	17	65	0,180	45	100
5	5	1	1,416	0	1,18	0,235	15,5	63,5	0,180	18	100

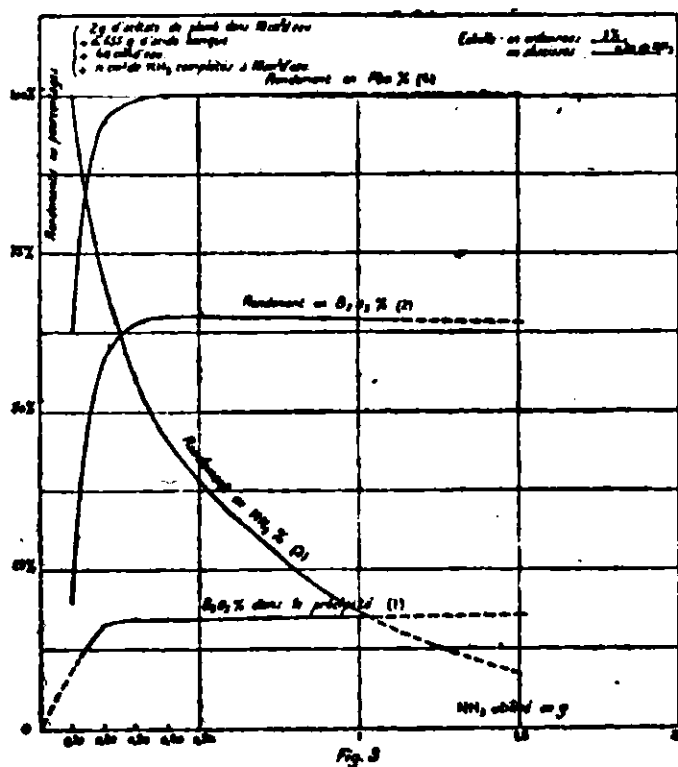
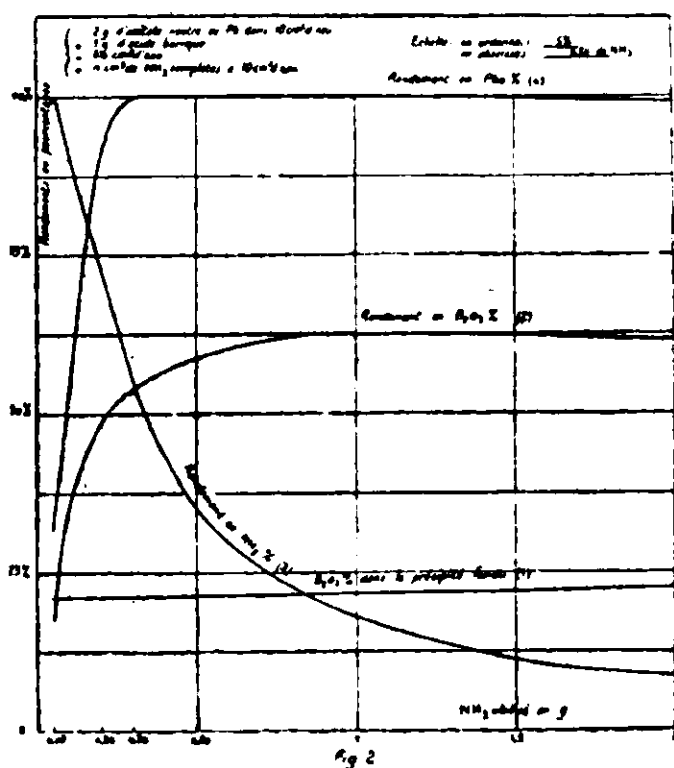
On porte sur des graphiques (fig. 2 et 3) :

1° Le 0/0 de B_2O_3 dans le précipité fondu;

2° Le rendement en B_2O_3 ;

3° Le rendement en NH_3 ;

4° Le rendement en PbO .



Courbe 1. — Cette courbe est une droite; ceci montre que la quantité d'ammoniaque n'influe pas sur la composition du précipité. Cette composition est donnée par l'intersection de la droite d'abscisse $B_2O_3 = 0,565$ g pour la 1^{re} série d'essais et à $B_2O_3 = 0,37$ pour la 2^e série d'essais avec la courbe de 0,0 de B_2O_3 dans le précipité fondu (voir fig. 1).

Courbe 2. — Cette courbe présente un palier à partir d'une certaine quantité d'ammoniaque ajoutée. Ce rendement maximum est donné par l'intersection de la droite d'abscisse $B_2O_3 = 0,565$ g pour la 1^{re} série d'essais et $B_2O_3 = 0,37$ g pour la 2^e série d'essais avec la courbe des rendements en B_2O_3 (voir fig. 1).

Courbe 3. — D'après cette courbe le rendement en ammoniaque diminue à mesure que la quantité d'ammoniaque augmente. L'ammoniaque en excès reste en solution.

Courbe 4. — Le plomb ne précipite entièrement que pour un excès d'ammoniaque; ceci est une conséquence de la loi d'action de masse.

Conclusion.

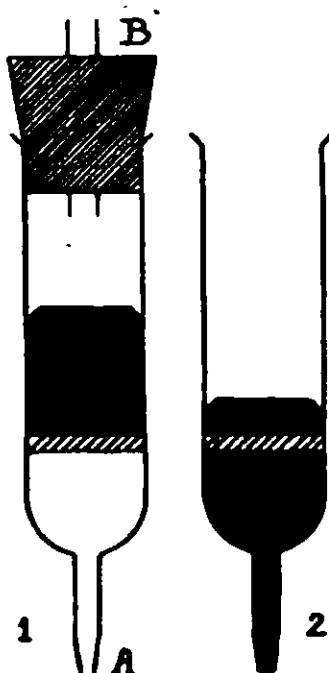
Tous ces essais montrent que la composition des borates de plomb précipités à partir, d'une part, d'une solution d'acétate de plomb et de l'autre d'une solution d'acide borique dans l'ammoniaque, dépend des quantités relatives des réactifs présents.

Il faut des excès d'ammoniaque et d'acide borique pour que la presque totalité du plomb de l'acétate soit présente dans le précipité. Lorsque pour une certaine quantité d'acide borique la quantité d'ammoniaque augmente l'on obtient des quantités variables de précipité, mais la composition de ce précipité est constante. Au contraire, lorsque la quantité d'ammoniaque est constante et que la quantité d'acide borique varie, la quantité et la composition du précipité varient. La composition tend pour un gros excès d'ammoniaque et d'acide borique vers la composition théorique du métaborate de plomb. Cette composition n'est jamais dépassée dans le sens d'un accroissement de la quantité d'acide borique fixée; l'on n'obtient donc ainsi aucun des borates de plomb dont la présence a été signalée dans les verres obtenus en fondant des mélanges d'acide borique et d'oxyde de plomb (1).

(1) GELLER et BUNTINO, *Journ. Research Nat. Bur. of Stand*, vol. 18, mai 1937, p. 585.

N° 101. — Note de laboratoire sur la filtration rapide du mercure;
par M. Jean CUEILLERON (15.2.44).

Verser sur un tube d'Allihn à plaque de verre fritté un peu de mercure sale; le mercure ne passe pas. Adapter un bouchon de caoutchouc B muni d'une tubulure de verre (fig. 1). Avec l'index légèrement mouillé boucher la tubulure A et relier



le tube B à une trompe à eau. Sans déplacer l'index débrancher et rebrancher successivement la trompe à eau en B jusqu'à ce que l'espace situé sous la plaque de verre fritté soit complètement rempli de mercure : il ne doit pas, pour que l'opération réussisse, rester sous la plaque de verre fritté la moindre bulle d'air. Toujours sans déplacer l'index retirer le bouchon B et remplir le filtre de mercure sale (fig. 2). Oter enfin l'index : le mercure filtré s'écoule parfaitement propre sous forme d'un jet rapide. Continuer à introduire du mercure sale de façon à ce que son niveau supérieur soit toujours assez distant de la plaque de verre fritté.

Pour éviter, lors de la filtration, un désamorçage dû à une rentrée d'air par A, il faut, si ce tube est trop large, soit l'étirer légèrement en pointe, soit, lors de la filtration, le plonger dans le mercure filtré.

Ce phénomène est, semble-t-il, à rapprocher du fait bien connu qu'il suffit de toucher du doigt la toile mouillée d'un parapluie ou d'une tente pour qu'à l'endroit du contact la toile ne soit plus imperméable. Les forces capillaires mercure-air dans les canaux du verre fritté s'opposent au passage du mercure. Si, à la suite du pro e u -d u , a emoli es canaux de mercure les for e p n'e sent

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

A

- Abadie (P.).** *Voy. Girard (P.).*
Allals (A.). *Voy. Dufralisse (Ch.).*
Alteirac (A.). *Voy. Dolique (R.).*
Amiard (G.). *Voy. Badoche (M.).*
Anglade (M^{me}). *Voy. Boutaric (A.).*
Ansart (M.). *Voy. Perrot (R.).*
Ansiani (P.). *Voy. Cornubert (R.).*
Appell (P.). *Voy. Champetier (G.).*

B

- Bachelet (M.) et Bouissière (G.).** Comportement protactinium et ses entraîneurs : Ta, Zr et Ti vis-à-vis carbonates alcalins. Applicat. à la séparat. protactinium avec ses éléments, 169.
Badoche (M.) et Amiard (G.). Sr les dl - amino - 3 - époxy-2.6 heptanes (amino-3-diméthyl-2.6 tétrahydropyranes C₇H₁₀ON, 34.
Bailly (O.). Rapport sr les comptes de l'exercice 1943 présenté par la commission des finances, composée de MM. Duchemin, Thesmar, Jolibois, O. Bailly, rapporteur; G. Dupont, Président, et Delaby, Secrétaire général, 209.
Barbé (L.). Procédé détect. vapeurs trichloréthylène et autres dér. chlorés de l'acétylène et du méthane employés comme solvants, 106.
Barbé. *Voy. Palfray (L.).*
Barbière (J.). Estérification nitrique et nitrat. amino-alc., 470.
Bandart (P.). Ac. gras dl- triéthyléniques en C₂₂ ds l'huile de poissons du Cambodge, 174. — Synth. totale ac. linoléique, 336.
Baxter (C.-P.). Douzième rapport Commission des poids atomiques de l'Union internationale de chimie, 214.

- Bénard (J.).** Varlat. potentiel d'électrode Pd hydrogéné, 290. — Nouvelle méth. ét. R. X couches oxydées, 327.
Bénard (J.). *Voy. Michel (M^{me} A.).*
Benesech (C.). *Voy. Cristol (P.).*
Bertiaux (L.). Dos. très petites quantités As., 547.
Bertrand (G.). Commémorat. bicentenaire de la naissance de Lavoisier. Lavoisier et la chimie. Hors-texte p. 2 à 6.
Bexler (D.). Nature du potentiel d'oxydo-réduction ds sol. complexes. Cas syst. ferricyanure-ferro cyanure, 48.
Beydon (J.). *Voy. Sue (P.).*
Billet (D.). *Voy. Mentzer (C.).*
Bikstein (G.) et Blumental (M.). Sr oxydat. hydrates de carbone par sulfate de cérium, 573.
Blumental (M.). *Voy. Birstein (G.).*
Bouchet (G.) et Martines (C.). Condit. précipitat. borates de Pb préparés à partir de l'acide borique et d'un sel de Pb en milieu ammoniacal, 584.
Bouilloux (G.). Rech. sr carboxyles des ac. humiques, 38.
Boussières (G.). *Voy. Bachelet (M.).*
Bontarie (A.) et Anglade (M^{me}). Variat. densité optique ds neutralisat. progressive d'hydrosols à réact. acide, 359.
Brasseur (P.). Prép. struct. métaphosphate ferrique anh., 2. — Et. produits combinaison thermique, 482.
Brun (M.) et Mastagli (P.). Act. potasse alc. sr ald. du type benzolique, 202.
Buu-Hoi. Condensat. anh. homophthalique avec phénols, 338. — Connaissance des aminoquinones halogénées, 578.
Buu-Hoi et Cagniant (P.). Ac. gras supérieurs α,γ -disubstitués, 98.

- Nouveaux exemples de réact. sensibles à l'empêchement dit « stérique », 98. — Méth. générale synth. hydrazines systématiquement substituées, 105. — Et. domaine noyaux polycycliques azotés fortement condensés, 193. — Et. réact. de Pfitzinger-Borsche, 343. — Clivage et migrat. radicaux tertio-butyles ds réact. chimiques. Comportement dér. *m*-tertio-butyl-toluène et *p*-tertio-butyl-phénol vis-à-vis Cl₂Al, 349. — Condensat. diamines arom. avec naphthols en présence de trioxyméthylène, 406. — Polarisat. dér. triphénylméthane par adsorpt., 410.
- Buu-Hoï, Cagniant (P.) et Mentzer (Ch.).** Chimie du cyclohexylbenzène, 127.
- Bnn-Hoï et Pacault.** Problème de la mésomérie ds combinaisons arom., 387.
- C**
- Cagniant (P.) et de Lnzarche (A.).** Synth. hydrocarbures lubrifiants, 387.
- Cagniant (P.).** Voy. Buu-Hoï.
- Caillat (R.).** Qq. prop. fluorure de silicium, 196. — Act. fluorure Si sr NO₂H et oxydes d'azote N₂O₄ et N₂O₅, 453. — Act. fluorure Si sr ac. borique et sulfurique, 455.
- Caron (H.), Baquet (D.) et Flouquet (M.).** Dos. mélange d'acétone et ac. acétylacétique, 549.
- Carrière (E.), Guiter (H.) et Fruchier (R.).** Prép. molybdates Ca par voie humide en milieu pH variable, 535.
- Carrière (E.) et Raynaud (A.).** Bouillie anticryptogamique cuivreuse et aluminique, 392.
- Casadevall (A.).** Voy. Cauquill (G.).
- Cattelain (E.).** Dér. ac. oxo-4-anisyl-2-*n*-butyrique ou ac. *p*-(méthoxyphényl)-méthylpyruvique, 18. — Et. *as*-triazines. Dér. mono-alcoylés-2 de thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, 249. — Et. *as*-triazines. Dér. mono-alcoylés-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, 256. — Et. *as*-triazines. Dér. mono-alcoylés-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, 273.
- Cauquill (G.) et Casadevall (A.).** Sr les di-(éthyl-thio)-1.1-cyclohexane 397. — Sr les deux *trans* décalyl-2 méthylcarbinols stéréoisomères dér. de l'acétyl-2-décaline *trans* semicarbazone, 398.
- Cauquill (G.) et Tsatsas (G.).** Transposit. mol. ds série décahydro-naphtalène *cis*, 398.
- Cerf de Mauny (H.).** Sr qq. aminonitroalc. et polyaminoalc., 281.
- Chambret.** Voy. Fluchaire.
- Champetier (G.).** Rapport sr l'activité du bulletin de la Société chimique de France durant l'année, 1943, 213.
- Champetier (G.) et Appell (P.).** Phtalates de cellulose, 136.
- Charreire (A.) et Mastagli (P.).** Act. HOK benzylrique sr cyclohexanone, 202.
- Chaudron (G.) et Moreau (L.).** Mise en évidence par chargement en H d'une sous-struct. (struct. mosaïque) du Fe, 290.
- Chaudron (G.).** Voy. Michel (M^{me} A.). — Voy. Faivre (R.).
- Chanveher (J.).** Bis-phénéthynyl cétone, 100.
- Chérisset (R.).** Voy. Delépine (M.).
- Ghervet.** Voy. Dœuvre.
- Chévenard (P.), Waché (X.) et de La Tullaye (R.).** Et. corros. sèche des métaux au moyen d'une thermobalance, 41.
- Chevrier (Y.).** Voy. Delaby (R.).
- Chovin (P.).** Sr l'isothioindigo, le thionaphtène-3-coumarone-3-indigo et la dibenzo-3.4.7.8-monothionaphtyrone, 82. — Rech. sr lactones colorées. Isooxindigo et benzonaphtyrone, 87.
- Chovin (P.) et Gnnthart (J.).** Hydrolyse du diphényllsoindigo, 201.
- Chovin (P.).** Voy. Moureu (H.).
- Chrétien (A.) et Longi (Y.).** Prép. de l'oxyde d'azote NO pur, 104. — Méth. dos. rapide et précise Th. Problème dos. Th., 241. — Méth. dos. rapide et précise Th. Dos. électrique Th avec cathode Hg, 245.
- Chrétien (A.) et Lous (E.).** Equilibre liquide-vapeur et solide-vapeur par Cl₂Mo, 198. — Sr un ferriacétate ferreux, 446.
- Chrétien (A.) et Rohmer (R.).** Rech. sr oxydat. par air sels de fer bivalent, 101.
- Claret (J.).** Voy. Mousseron (M.).
- Colonge (J.) et Joly (D.).** Prép. polyalcoylcyclobutanones, 388.
- Compagnon (P.).** Voy. Le Bras (J.).
- Cordier (R.) et Moreau (J.).** Seminitrile phényl-benzylmalique, 114.
- Cornnbert (R.), Anziani (P.) et Morrelle (G.).** Et. stéréochimie cyclanique. Polybenxylcyclopentanones, 299.
- Courtois (J.) et Ramet (M.).** Oxydat. périodique du fructose-6-phosphate, 100. — Rech. sr diosephos-

- phate. Format. par oxydat. fructose-6-phosphate, 539.
Courtois (J.). *Voy. Fleury (P.)*.
 — *Voy. Dœuvre (J.)*.
Crabalona (L.). Présence vinyl-*n*-amylcarbinol lévogyre ds essence lavande vraie de France, 67.
Cristol (P.) et Bénézech (C.). Rôle phénomènes osmotiques ds équilibres globulo-plasmiques, 393. — Perméabilité globules rouges à qq. électrolytes, 393. — Infl. qq. facteurs physiques sr perméabilité membrane globulaire, 394.
Cristol (P.), Bénézech (C.) et Merzer (L.). Hydrolyse alcaline ac. acétiques monohalogénés, 58.
Crouwy (M^{lle}). *Voy. Lespagnol (A.)*.
Cueilleron (J.). Qq. propr. du brome de bore. Bore à l'état colloïdal, 196. — Réduct. explosive au choc des halogénures par métaux alcalins, 198. — Déterminat. point de fusion du bore, 487. — Filtrat. rapide du mercure, 588.

D

- Darmois (E.)**. Commémorat. bincenaire de la naissance de Lavoisier. Lavoisier et la physique. Hors-texte p. 7 à 8.
Dat Xuong. *Voy. Mentzer*.
David (S.), Dupont (G.) et Paquot (Ch.). Dér. cyclopentadiène, 104. — Sr qq. dér. du cyclopentadiène, 561.
Décombe (J.). *Voy. Vavon (G.)*.
Delaby (B.). Notice nécrologique Paul Dutoit, 102. — Notice nécrologique. A. Trillat, 385.
Delaby (R.), Harispe (J.-V.) et Chevrier (Y.). Sulfamides-sulfamidines. III. Parasulfamido-benzamidines substit. ds groupement sulfonamide, 234.
Delaby (R.), Harispe (J.-V.) et Renard (S. H.). Sr les sulfamides-amidines. II. Parasulfamidobenzamidines substit. ds le groupement amidine, 227.
Delannoy (M.). *Voy. Leman*.
De La Tullaye (R.). *Voy. Chêvenard (P.)*.
Delay (M^{lle} A.), Duval (C.) et Lecomte (J.). Applicat. sp. absorpt. I. R. à l'ét. struct. ion N⁻ des azotures métalliques, 290.
Delay (A.). *Voy. Duval (Cl.)*.
Delépine (M.). Et. complexes diimines de méthyl-2-amino-4-méthylal-5 pyrimidine, 312.
Delépine (M.) et Chéritat (R.). Dédoublement propylène - diamine, emploi diimines comme test, 320.
Deluzarche (A.). *Voy. Cagniant (P.)*.
Delwaolle (M.-L.). Remarques sr sp. Raman composés trihalogénés du méthane. Struct. bromoforme, 402.
De Postis (J.). Manipulat. d'un corps à l'abri de l'air, 196.
Dervichian (D.) et Lachampt (F.). Struct. sol. savons, 105.
Dœuvre et Chervet. Amines comprenant un reste anisyle, 291.
Dœuvre (J.) et Courtois (J.-L.). Act. formiate d'ammonium sr qq. cétones aliphatiques, 545.
Dolique (R.) et Alteirac (A.). Vieillissement au sulfate de diphénylamine, son comportement vis-à-vis de l'ion sélénique, 397.
Dolique (R.) et Genois (J.). Réduct. qq. sélénates (Ni, Co, Mn, Cu) par l'hydrogène, 395.
Dolique (R.) et Marquilly (R.). Pyrolyse du séléniate d'ammonium, 395.
Domange (L.). Dispositif pr ét. réact. d'équilibre entre gaz et solides. Essais d'oxydat. OCu, par vapeur d'eau, 387.
Ducasse (J.). Act. propanol sr éthylate Na. Edificat. squelette pyranique, 101. — Act. propanol sr éthylate Na. Edificat. d'un squelette pyranique, 333.
Ducasse (J.). *Voy. Vavon*.
Dufraisse (Ch.) et Allais (A.). Synth. directe esters benzoylbenzoïques par réact. Friedel et Crafts, 531.
Duhamel (A.). Et. comparative activité qq. catal. au Ni, 402.
Dulou (R.). *Voy. Marie (O.)*.
Dumazert (C.). Microdos. volumétrique halogènes ds corps organ., 488.
Dumazert (C.) et Roger (M.). Microdos. volumétrique du S ds corps organ., 487.
Dupont (G.). Commémorat. bincenaire de la naissance de Lavoisier. Hommage à Lavoisier. Hors-texte p. 1.
Dupont (G.) et Yvernault (F.). Applicat. sp. Raman à l'ét. mat. grasses. Constitut. qq. ac. gras non saturés, 201.
Dupont (G.). *Voy. Marie (O.)*.
Dupont (G.). *Voy. David (S.)*.
Duval (Cl.). L'hexaméthylène tétramine pr dos. gravimétrique et dos. volumétrique de la silice, 193.
Duval (C.) et Lecomte (J.). Struct. dithionates métalliques. Mode de vibrat. et sp. absorpt. I. R., 376.
Duval (C.), Lecomte (J.) et Delay (A.). Sp. I. R. et modes de vibrat. de sels métalliques II (fumarates et maléates), 180..

Duval (C.). *Voy. Delay (M^{me} A.).*
Duval (M^{me} R.) et Duval (C.). Dos. microchimiques par électrotitrages différentiels, 486.

E

Eichner (Ch.), Perrin (M.) et Prettre (M.). Obtent. gaz synth. par combust. ménagée méthane, 388.
Etienne (A.). *Voy. Prat (J.).*

F

Faivre (R.). Et. diffract. R. X et anal. dilatométrique des carbonates mixtes Ca et Sr, 206.
Faivre (R.) et Chaudron (G.). Applicat. sp. R. X en rayonnement rigoureusement monochromatique à qq. problèmes de chimie minérale, 387.
Febvre. *Voy. Gauthier (D.).*
Fleury (P.) et Courtois (J.). Oxydat. périodique saccharose, 100.
Flouquet (M.). *Voy. Caron (H.).*
Fluchaire et Chambret. Hydrogénat. catalytique cyanure de benzyle. Réponse à un mémoire de M. Paty, 22.
Foex (M.). Et. conductibilité électrique oxydes du Ti, Sn, Ce en fonction température et du milieu, 6. — Et. conductibilité électrique du syst. Si O₂-Na 2 O vitreux et crist., 456.
Fourneau (J.-P.). Prép. phényl-amino-2-amino-1-propane (N'-phénylpropylènediamine) phényl-amino-1-amino-2 propane (N-phénylpropylènediamine) et qq. dér., 141.
Fromageot (Cl.) et Rover (A.). Microméth. spécifique ds dos. des thiosulfates (applicat. dos. S libre colloïdal), 292.
Fruchier (R.). *Voy. Carrière (E.).*

H

Gand (E.). Conductibilité sol. d'iodure d'éthyle, 492. — Rech. sr propr. halogénures d'alcoyle en sol. Hydrolyse iodures d'alcoyle et réact. avec sels d'Ag, 511.
Gauthier (B.). *Voy. Palfray (L.).*
Gauthier (D.) et Febvre. Synth. hydantoïnes disubstituées à fonct. éther-oxyde, 113.
Genois (J.). *Voy. Dofique (R.).*
Girard (P.) et Abadie (P.). Sp. hertzien des molécules polaires, 1.

Glacet (C.). Réduct. condensatrice : struct. produite réduct. acroléine, 401.

Gottelmann. *Voy. Volmar.*
Granger (R.). *Voy. Mousseron (M.).*
Gray (E.). *Voy. Taboury (F. J.).*
Grumez (M^{me} J.). *Voy. Ramart-Lucas (P.).*
Gnichard (M.). Emploi pesée continue pr ét. relat. de l'eau avec certains corps décomposables par la chaleur. Applicat. à l'analyse, 63. — Douzième rapport Commission des poids atomiques de l'Union internationale de chimie, 214.

Guiter (E.). Prép. molybdates de Li par voie humide en milieu de pH variable, 537.

Gniter (H.). *Voy. Carrière (E.).*
Gunthart (J.). *Voy. Chovin (P.).*

H

Harispe (J.-V.). *Voy. Delaby (R.).*
Hering (H.). Equilibres syst. Cl 2 Cd-ClNa-H 2 O entre 60 et 100°, modificat. méth. des restes appliquée en syst. tertiaire, 112.
Honigschmid (O.). Douzième rapport Commission des poids atomiques de l'Union internationale de chimie, 214.
Honget (J.). Déterminat. indice d'hydroxyle des graissés renfermant monoglycérides, diglycérides ou ac. gras libres, 139.
Hugon (A.). *Voy. Taboury (F.-J.).*

I

Igolen (G.). Sr l'essence de lavandin, 103.
Ivanoff (M^{me} N.). L'huile de Néou, 404.

J

Jacquet (B.). Dos. mélanges benzène-toluène-cyclène, 124.
Javillier (M.). Commémorat. bicentenaire de la naissance de Lavoisier. Lavoisier et l'économie rurale. Hors-texte p. 13 à 16..
Jolibois (P.). Commémorat. bicentenaire de la naissance de Lavoisier. Les continuateurs immédiats de Lavoisier « La société d'Arcueil ». Hors texte p. 17 à 19. — Sels dits d'uranyle, 104.
Joly (D.). *Voy. Colonge (J.).*

K

- Kircher (R.).** *Voy. Lichtenberger (J.).*
Kirrmann (A.). Sp. Raman syst. conjugués, 109.
Kirrinann (A.) et Krémer. Et. balogénures allyliques trichloro-1, 1.3-propène-1, 113.
Krémer. *Voy. Kirrmann.).*

L

- Lachampt (F.).** *Voy. Dervichian (D.).*
Laurent (P.). Utilisat. titrage électrométrique pr déterminat. indice de non saturat., 487.
Laurent (P.) et Lenoir (S.). Et. cinétiques sr hydrolyse de l'ac. α -bromopropionique, 206. — Vitesse d'hydrolyse ac. acétiques halogénés, 290.
Lantié (R.). Et. complémentaires sr viscosité des liquides. Applicat. aux carburants, 157. — Obtent. sulfates métalliques. Applicat. sulfate cuivrique, 164. — Viscosité sol. dilués, 493.
Lavoisier (A.-L.). Commémorat. du bicentenaire de la naissance. Hors texte 19 pages.
Le Rras (J.) et Compagnon (P.). Interact. corps éthyléniques et caoutchouc, 108. — Chimie du caoutchouc. Interact. corps éthyléniques et du caoutchouc, 553.
Lecomte (J.). *Voy. Duval (Cl.).*
Lecomte (J.). *Voy. Delay (A.).*
Lecoq (J.). *Voy. Mentzer (C.).*
Leman (A.). Dos. glucose par acétylat. pyridinique, 354. — Sr un produit phénolique extrait des algues, 564.
Leman (A.) et Delannoy (M.). Oxydat. permanganique d'ac. phtalique, 403.
Lenoir (S.). *Voy. Laurent (P.).*
Lespagnol (A.), Merville (R.) et Crouwy (M^{lle}). Nouveau procédé dos. Bi, 401, 513.
Lespagnol (A.) et Ponthieu (P.). Act. antispasmodique d'amides dér. de l'ac. benzylique, 541.
Lichtenberger (J.) et Kircher (R.). Sulfates de diols, 124.
Lichtenberger (J.) et Martin (L.). Benzène-sulfonylat. hexaméthylène-tétramine, 291.
Liger (J.). Polissage électrolytique Cd, 568.
Lombard (R.). Hydrures de l'ac. abiétique, 98. — Et. compos. gemmes de pin. Obtent. d'un

nouvel ac. primaire : l'ac. dextroalépique, 201. — Hydrures ac. abiétique, 526.

- Longi (Y.).** *Voy. Chrétien (A.).*
Loos (E.). *Voy. Chrétien (A.).*
Lozac'h (N.). γ -Glycols acétyléniques. Prép. d'acyloïnes éthyléniques, 99. — Sur les γ -Glycols acétyléniques. Hydratat. du butinediol, 193. — Sr les γ -glycols acétyléniques. Prép. acyloïnes éthyléniques, 416. — Sr γ -glycols acétyléniques. Hydratat. butinediol, 514.

M

- Mahn (P.).** *Voy. Trombe (F.).*
Marie (G.), Dupont (G.) et Dulou (R.). Dos. camphène ds mélanges avec pinène, 99. — Sr dos. camphène ds mélanges avec pinène, 421.
Marquilly (R.). *Voy. Dolique (R.).*
Martin (L.). *Voy. Lichtenberger (J.).*
Martinez (C.). *Voy. Bouchet (G.).*
Martynoff (M.). *Voy. Ramart-Lucas (P.).*
Mastagli (P.). *Voy. Brun (M.).*
 — *Voy. Charreire (A.).*
Mentzer (Ch.) et Meunier (P.). Méth. synth. chromones substit. en 3, 302.
Mentzer (C.), Meunier (P.), Lecocq (J.) et Rillet (D.). Rech. chimiques ds série des antivitamines, 483.
Mentzer (C.), Rillet (D.), Molho (D.) et Dat Xuong. Nouvelles rech. sr isostères soufrés des coumarines. Dér. thio-5-coumarines, 483.
Mentzer *Voy. Buu-Hoi.*
Mentzer. (Ch.). *Voy. Urbain (M^{lle} G.).*
Mercier (J.). Nouvelle méth. dos. colorimétrique de l'adrénaline, 491.
Merville (R.). *Voy. Lespagnol (A.).*
Merzer (L.). *Voy. Cristol (P.).*
Meunier (P.). Problème rapports constitut. activité vitaminique et not. d'isomorphisme et d'isostérie, 484.
Meunier (P.). *Voy. Mentzer (Ch.).*
Meunier (P.). *Voy. Raoul (Y.).*
Meyer (A.) et Silberstein. Mat. colorantes azoïques de 4-hydroxyquinaldine (2-méthyl-4-hydroxyquinoléine), 124.
Michel (M^{me} A.), Rénard (J.) et Chaudron (G.). Mécanisme réact. d'oxydat. superficielle du fer, 175. — Mécanisme de diffus. H, ds Pd à température ord., 206.
Michel (R.). *Voy. Boche (J.).*
Molho (D.). *Voy. Mentzer (C.).*
Mondain-Monval (P.) et Qmiquerez

- (J.). Mélanges liquides séparés en deux couches et opalescence critique, 26.
- Montagne (M.) et Roch (M.)**. Hydrogénat. catal. des acylates d'énols, 198. — Struct. qq. hydroxyméthylènes-cétones arom., 198.
- Moreau (J.)**. Voy. Cordier (P.).
- Moreau (L.)**. Voy. Chaudron (G.).
- Morelle (G.)**. Voy. Cornubert (R.).
- Mottez (P.)**. Voy. Vavon (G.).
- Moureu (H.), Chovin (P.) et Truffert (L.)**. Méth. rapide anal. qualit. ail. légers, 386.
- Mourgue (M.)**. Dos. leucine et valine ds protéines, 489.
- Mousseron (M.)**. Qq. amino-alcools alicycliques, 122. — Qq. nouveaux amino-alc. cyclaniques, 392.
- Mousseron (M.), Granger (R.) et Claret (J.)**. Sr qq. cétones méthylcyclohexaniques actives, 399. — Format. méthyl-3 éthylane-1-cyclohexane actifs par transposit. mol., 400.
- Mousseron (M.), Nguyen et Phuoc du**. Réact. dihydronaphtalènes-1.4 et 3.4, 118. — Act. ald. formique sr magnésiens de qq. dér. chlorométhylés, 391.
- Mousseron (M.) et Trinquier (M.)**. Réduct. par isopropylate d'Al, 121.
- Mousseron (M.) et Winternitz (F.)**. Dér. sulfurés mono- et bis-cyclaniques. Aryl-thiocyclanes et cyclanols, 117. — Act. cyanacétate d'éthyle sodé sr le dibromo-1.2-cyclohexane, 120. — Act. malonate d'éthyle sodé sr dithiocyano-1.2-cyclohexane et cyano-1-dibromo-1.2-cyclohexane, 120. — Qq. réact. déshalogénat. en série alicyclique, 390.
- Moutte (M.)**. Voy. Roche (J.).
- Palfray (L.) et Gauthier (R.)**. Hydrogénat. complète de l'eugénol par Ni-Raney. Et. qq. corps nouveaux, 200.
- Paquot (C.)**. Autoxydat. carbures éthyléniques, 386.
- Paquot (C.)**. Voy. David (S.).
- Paty (M.) et Quelet (R.)**. Nouvelle transposit. effectuée sr noyau benzénique, permutat. entre groupement carboxyle et l'halogène des ac. hydroxy (ou méthoxy)-2-bromo(chloro)-5 benzoïque, 505.
- Paul (H.) et Normant (H.)**. Rech. aic. γ -éthyléniques. Cyclisat. et déshydratat. pentène-4-ol-1, 365.
- Perrin (M.)**. Voy. Eichner (Ch.).
- Perrot (R.) et Ansart (M.)**. Dos. direct dicyandiamide en présence de grandes quantités de thiourée, 126.
- Pesson (M.)**. Voy. Polonovski (M.).
- Petit (M.)**. Relat. entre oxydabilité et struct. en milieu acide, 105.
- Pierron (P.)**. Et. précipitat. SO₃ Ba en présence ion phosphorique, 323.
- Polonowski (M.)**. Commémorat. bi-centenaire de la naissance de Lavoisier. Lavoisier et la physiologie. Hors texte p. 9 à 12.
- Polonovski (M.), Vieillefosse (R.) et Pesson (M.)**. Et. sr ptérines de synth. Thioptérines, 203.
- Ponthieu (P.)**. Voy. Lespagnol. (A.).
- Prat (J.) et Etienne (A.)**. Prép. chlorures d'ac. gras au moyen du phosgène, 30.
- Prévost (Ch.)**. Déshydratat. érythrèneglycols, 218.
- Prévost (Ch.) et Robert (H.)**. Déshydratat. glycols éthyléniques en série aromatique, 225.
- Prette (M.)**. Voy. Eichner (Ch.).

N

- Nguyen Phuoc Du**. Voy. Mousseron (M.).
- Nguyen Van Thoai**. Voy. Roche (J.).
- Normant (H.)**. Rech. sr format. hétérocycles oxygénés, 205.
- Normant (H.)**. Voy. Paul (R.).

P

- Pacault**. Voy. Buu-Hoi.
- Palfray (L.)**. Hydrogénat. sélective de l'huile de colza, 195.
- Palfray (L.) et Barbé (L.)**. Défect. et dos. vapeurs et gaz nocifs, 208.

Q

- Quelet (R.)**. Méthyl-2-chlorométhyl-5-benzaldéhyde, 97. — Chlorométhylat. éthers-oxydes de l'ald. salicylique, 97.
- Quelet (R.)**. Voy. Paty (M.).
- Quiquerez (J.)**. Voy. Mondain-Monval (P.).

R

- Ramart-Lucas (M^{me} P.)**. Struct. dér. acylés des colorants oxyazoïques d'après leurs sp. d'absorpt. Généralités, 75. — Existence de trois formes tautomères des dér. hy-

- droxylés du phényl-xanthène, 203.
— Nature isomérisation des trois formes tautomères des résorcines benzéines, 289.
- Ramart-Lucas (P.). Grumex (M^{me} M.) et Martynoff (M.).** Transposit. intramol. ds série des naphtho-quinone-phénylhydrazones, 200.
- Ramet (M.).** Voy. Courtois (J.).
- Raoul (Y.) et Meunier (P.).** Appareil permettant distillat. dite moléculaire au Laboratoire, 368.
- Raquet (D.).** Voy. Caron (H.).
- Raynaud (A.).** Voy. Carrière (E.).
- Remy-Genneté (P.).** Température inflamm. mélange vapeur P-SO₂, 116. — Contrôle débit gazeux au moyen d'un manomètre précis et simple, 117.
- Renard (S. H.).** Voy. Delaby (R.).
- Rivière (Ch.).** Voy. Vavon. (G.)
- Robert (H.).** Voy. Prévost (Ch.).
- Roch (M.).** Voy. Montagne (M.).
- Roche (J.), Michel (R.) et Moutte (M.).** Dos. diiodotyrosine. Applicat. aux protéines, 490.
- Roche (J.), Nguyen Van Thoai et Roger (M.).** Act. ac. aminés sr phosphatase alcaline, 489.
- Roger (M.).** Voy. Roche (J.).
- Rohmer (R.).** Voy. Chrétien (A.).
- Royer (A.).** Voy. Fromageot (Cl.).
- Rumpf (P.).** Bases électrochimiques mécanisme transformat. réversibles colorants hydroxylés du triphénylméthane, 108. — Electrochimie des sels complexes de carbénium. Considérat. générales, 284. — Electrochimie sels complexes de carbénium. Qq. remarques à propos (diméthylamino-4' - biphenyl) - diphenylcarbinol, 293. — Electrochimie sels complexes de carbénium. A propos chlorure de triphényl-carbénium : remarques sr dissociat. électrolytique partielle et isomère de valence, 422. — Electrochimie sels complexes de carbénium. Interprétat. transformat. réversibles des colorants hydroxylés du triphénylméthane, 515. — Rech. sr composés organométalliques. Qq. sels d'éthyl- et phénylmercure, 550.

S

- Sabetay (S.).** Procédé de dos. de petites quantités d'alc. tertiaires par formylat. à froid, 103.
- Saito (E.).** Et. têtes de benzol, 109.
- Salvinien (J.).** Voy. Taboury (M. F.).
- Schreiber (J.).** Condensat. cyanure

- de benzyie avec ac. pyruvique, 111.
- Seigneur (P.).** Voy. Taboury (F. J.).
- Sicé (J.).** Cyclisat. arylalldimines, 491.
- Silberstein.** Voy. Meyer (A.).
- Sae (P.) et Reydon (J.).** Qq. aspects chimie des halogènes radio-artificiels, 55.

T

- Taboury (F. J.) et Gray (E.).** Et. « liaisons hydrogène ». Identificat. de phases par leurs sp. de R. X ds syst. antipyrine-hydroquinone, 435.
- Taboury (F. J.), Seigneur (P.) et Hugon (A.).** Et. systémat. condit. format. d'un précipité périodique, 429. — Pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine vis-à-vis de format. d'un précipité. Domaine de protect. ds ce domaine, 431. — Et. expér. rôle pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine ds mécanisme des précipitat. périodiques, 434.
- Taboury (M. F.) et Salvinien (J.).** Caractère stoechiométrique dispers. protégée d'un précipité minéral très peu soluble, 439.
- Tchoubar (B.).** Nouvelle méth. prép. chlorhydrines des α -glycols par estérificat. chlorhydrique indirect. de ces glycols, 207.
- Tercinet (A.).** Act. hyposulfite double Ag et Na sr qq. alcaloïdes, 500.
- Tian (A.).** Rech. act. champ centrifuge sr sol. vraies, 305.
- Tiffeneau (M.).** Transposit. hydrobenzoïonique et semihydrobenzoïnique par isomérisat. des époxydes et déshalogénat. des halohydrines de la série de l'hydrobenzoïne et méthylhydrobenzoïne, 204. — Sr les halohydrines des α -glycols, 485.
- Traynard (Ph.).** Dos. corps organ. au moyen de la spectrographie Raman, 107. — Dos. composés organ. par sp. Raman, 552.
- Triché (H.).** Applicat. parachor à classificat. composés ioniques, 149. — Constitut. ac. halogénés. Applicat. notion de parachor spécifique à déterminat. du rayon de l'ion H⁺, 155.
- Trinquier (M.).** Voy. Mousseron (M.).
- Trombe (F.) et Mahn (F.).** Prép. néodyme, gadolinium métalliques, à partir de leurs alliages avec Mg, 196.

Truffert (L.). *Voy.* Moureu (H.).
Tsatsas (G.). *Voy.* Cauquil (G.).

U

Urbain (M^{lle} G.) et Mentzer (Ch.).
 Nouvelle méth. générale synth.
 hydroxy-4-coumarines substituées
 en 3, 171.

V

Vavon (G.) et Décombe (J.). Empê-
 chement stérique act. composés
 organo-magnésiens sr chlorures
 d'acides, 373.

Vavon (G.) et Ducasse (J.). Et. pola-
 rimétrique de l'alcoolyse sr for-
 miatc de menthyle, 194.

Vavon (G.) et Mottez (P.). Réact.
 entre magnésiens et halogénures
 organ. en présence de chlorure
 ferrique, 196.

Vavon (G.) et Rivière (Ch.). Le ma-
 gnésien du chlorhydrate de piuène,
 194.

Vène (M.). Exposé d'actualité. L'a-
 nhydride sélénieux. Agent oxy-
 dant en chimie organique, 194.

Vieillefosse (R.). *Voy.* Polonovski
 (M.).

Volmar et Goettelmann. Antimonio-
 oxalates alcalins. Antimoniogly-
 oxylate alcalin, 110.

W

Waché (X.). *Voy.* Chèvenard (P.).

Whytlaw-Gray (R.). Douzième rap-
 port Commission des poids ato-
 miques de l'Union internationale
 de chimie, 214.

Winternitz. *Voy.* Mousseron (M.).

Y

Yvernault (P.). *Voy.* Dupont (G.).

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

A

Abiétique (Ac.). Hydrogénat. en présence Pt d'Adams, charbon palladié et Ni Raney, 527.

Abiétique (Ac.) (Hydrures). Et., 98, 526.

Acétique (Ac.). Hydrolyse alcaline d'ac. acétiques monohalogénés, 58.

Acétique (Acétyl-) (Ac.). Dos. mélange acétone et ac. acétylacétique, 549.

— (*Monobromo-*) (Ac.). Et. hydrolyse, 60.

— (*Monoiodo-*) (Ac.). Et. hydrolyse, 61.

Acétone. Dos. mélange acétone ac. acétylacétique, 549.

Acétylation. Acétylat. pyridinique du glucose, 354.

Acétylène. Délect. vapeurs dér. chlorés, 106.

Acides aminés. Act. sr phosphatase alcaline, 489.

Acides gras. Et. ac. gras 7.7-disubstitués, 98. — Ac. di- et triéthyléniques en C₂O ds l'huile de poissons du Cambodge, 174.

Acides gras (Chlorures). Prép. au moyen du phosgène, 30.

Acides halogénés. Constitut. Applicat. de la not. de parachor spécifique à la déterminat. du rayon de l'ion H⁺, 155.

Acides humiques. Et. sr carboxyles, 38.

Acroléine. Struct. produits de réduct., 400.

Acyloïnes. Prép. acyloïnes éthyléniques, 99, 416.

Adrénaline. Nouvelle méth. dos. colorimétrique, 491.

Alcaloïdes. Act. hyposulfite double Ag, Na, 500.

Alcools tertiaires. Procédé dos. petites quantités ale. par formylat. volumétrique à froid, 103.

Alcools (Amino-). Et. nouveaux alc. amino-cyclaniques, 392. — Estérificat. nitrique et nitrat., 470.

Alcoyle (Halogénures). Rech. sr propr., 511.

— (Iodures). Hydrolyse et réact. avec sels Ag, 511.

Aldéhydes. Act. potasse benzylique sr ald. du type benzoïque, 202.

Aldimines. Cyclisat. arylaldimines, 491.

d-Alépique (Ac.). Obtent. à partir de gemmes de pin, 201.

Algues. Sr un produit phénolique extrait des algues, 564.

Alliages. Méth. rapide pr anal. qualit. all. légers, 386.

Aluminium (Chlorure). Comportement vis-à-vis dér. de *m*-tertiobutyl-toluène et *p*-tertiobutyl-phénol, 349.

— (Hydroxyde). Remarque sr hydroxyde Cu et Al et formule hydroxyde cuivreux, 116. — Remarques et propr., 331.

— (Isopropylate). Réduct., 121.

Allocution de M. le Président. Séance du 27 octobre 1944, 481.

Amides. Act. antispasmodique d'amides dér. d'ac. benzylique, 541.

Amines. Réact. benzanilido chloropropane-1.2, 146. — Amines comprenant un reste anisyle, 291.

Amines cycliques. Et. dér., 232.

Amino alcools alicycliques. Et., 122.

Aminoalcools (Poly). Et., 281.

Aminonitroalcools. Et., 281.

Aminoquinones. Et. aminoquinones halogénées, 578.

Ammonium (Formiate). Act. sr qq. cétones aliphatiques, 545.

— (Séléniate). Pyrolyse, 395.

Analyse. Emploi pesée continue pr ét. relat. eau avec certains corps décomposables par la chaleur, 63.

Aniline (p-Nitrosodiméthyl-). Condensat. avec anh. homophthalique. 342.

- Anisilique** (Amide). Prép., propr., 542.
- Anisol**. Condensat. avec chlorure-ester phtalique, 533.
- Anisol** (*Chloro-2-bromo-4*). Combinaisons magnésiennes, 509.
- (*Dibromo-2,4-*). Combinaisons magnésiennes, 509.
- N-Anthranilique** (*3-[2-Chloro-1,4-naphthoquinonyl-]* (Ac.). Prép., propr., 581.
- Antimonioglyoxylate alcalin**. Et., 110.
- Antimoniooxalates alcalins**. Et., 110.
- Antipyrine**. Identificat. phases par R. X ds syst. antipyrine-hydroquinone, 435.
- Antivitamines**. Rech. ds série, 483.
- Appareils**. Contrôle débit gazeux au moyen d'un manomètre précis et simple, 117. — Pr filtrat. rapide du mercure, 588.
- Argent** (Hyposulfite). Act. hyposulfite double Ag, Na sr alcaloïdes, 500.
- (Sels). Réact. avec iodure d'atcoyle, 511.
- Arsenic** (Sulfure). Et. densité optique d'un sol, 362.
- Artémisiacétone**. Synth. cyclisat., 125.
- Azote** (Oxyde). Prép. NO pur, 104.
- Act. fluorure de silicium, 453.
- Azotique** (Ac.). Act. fluorure de silicium, 453.
- Azotures**. Applicat. sp. I. R. ét. struct. ions N₂- des azotures métalliques, 290.
- B**
- Baryum** (Sulfate). Précipitat. en présence de l'ion phosphorique, 323.
- Benjoin**. Et. densité optique suspens., 362.
- Benzacridine** (*6'-Méthyl-3'-isopropyl-4'-méthoxy-3,4*). Prép., propr., 349.
- Benzamide** (*p-Sulfamido-*). Prép., propr., 232.
- Benzamidine** (*p-Sulfamido-*) (*N-Allyl-*). Prép., propr., 237.
- (*N-Allyl-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 230.
- (*N-Azobenzène*). Prép., propr., 234.
- (*N-Benzyl-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 231.
- (*N-Benzyl-*). Prép., propr., 239.
- (*N,N'-Diéthyl-*) (Chlorhydrate). (symétrique). Prép., propr., 231.
- (*N-Diéthyl-*) (Chlorhydrate) (non symétrique). Prép., propr., 231.
- (*N,N'-Diphényl-*). Prép., propr., 232.
- (*N,N'-Diphényl-*). Prép., propr., 233.
- (*p,N-Ethyl-*). Prép., propr., 236.
- (*N-Ethyl-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 230.
- (*N-Hydroxy-*). Prép., propr., 230.
- (*N-Méthyl-*). Prép., propr., 230.
- (*p,N-Méthyl-*). Prép., propr., 236.
- (*N,β-Naphtyl-*). Prép., propr., 239.
- (*N-Phényl-*). Prép., propr., 233.
- (*N-Propyl-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 230.
- (*N-α-Pyridyl-*). Prép., propr., 240.
- (*N-(Pyridyl-2)*). Prép., propr., 234.
- (*N-α-Tiazolyl-*). Prép., propr., 241.
- (*N-Tolyl-*). Prép., propr., 238.
- (*N,N'-Triphényl-*) (chlorhydrate). Prép., propr., 233.
- Benzanthracène-7-carbonique** (*12-aza-*) (*2-Cyclohexyl-*) (Ac.). Prép., propr., 132.
- Benzène**. Méth. rapide dos. mélanges benzène-toluène-xylène, 124.
- Benzène** (*Cyclohexyl-*) (*p-Chlorométhyl-*). Prép., propr., 133.
- (*1-Méthoxy-2-bromo-4-tertio-butyl-*). Prép., propr., 353.
- Benzilamide** (*Benzyl-*). Prép., propr., 541.
- Benzoate d'éthyle** (*p-Sulfamido-N-phénylimino-*). Prép., propr., 232.
- Benzoïne-o-carbonique** (*β-Désoxy-*) (*2',4'-Dihydroxy-*) (Ac.). Prép., propr., 342.
- (*2',5'-Diméthyl-4'-hydroxy-*) (Ac.). Prép., propr., 342.
- Benzoïne** (*Désoxy-*) (*p,p'-Dicyclohexyl-*). Prép., propr., 135.
- (*p-Cyclohexyl-*). Prép., propr., 134.
- Benzoïque** (*3[(N)-2-bromo-1,4-naphthoquinonyl] paraamino-*) (Ac.). Prép., propr., 583.
- (*Benzoyl*) (Esters). Synth. directe par réact. Friedel et Crafts, 531.
- (*2-p-Cyclohexyl-*) (Ac.). Prép., propr., 131.
- (*3[N]-2-Chloro-1,4-naphthoquinonyl-métaamino-*) (Ac.). Prép., propr., 581.
- (*Diméthoxy-2',5'-benzoyl-2-*) (Ac.) (Ester méthylique). Prép., propr., 534.
- (*Diméthylamino-4'-benzoyl-2-*) (Ac.) (Ester méthylique). Prép., propr., 534.
- (*Hydroxy-2-bromo-*) (Ac.). Permutat. entre groupement carboxyle et l'halogène, 505.

— (*Hydroxy-2-chloro-*). (Ac) Permutat. entre groupement carboxyle et l'halogène, 505.
 — (*Méthyl-2-bromo-*) (Ac.). Permutat. entre groupement carboxyle et l'halogène, 505.
 — (*Méthoxy-2'-chloro-5'-benzoyl-2*) (Ac.) (Ester méthylique). Prépr., propr., 534.
 — (*Méthoxy-2-chloro-*) (Ac.). Permutat. entre groupement carboxyle et l'halogène, 505.
 — (*Méthyl-2-chlorométhyl-5-*) (Ald.) Et., 97.
Benzol. Et. têtes de benzol, 109.
Benzonitrile (*p-Sulfamido-*) (*N-Allyl-*). Prépr., propr., 237.
 — (*p.N-Amino-éthyl-*). Prépr., propr., 237.
 — (*N-Benzyl-*). Prépr., propr., 239.
 — (*p.N-Ethyl-*). Prépr., propr., 236.
 — (*p.N-Méthyl-*). Prépr., propr., 236.
 — (*N-β-Naphtyl-*). Prépr., propr., 239.
 — (*p.N-Phényl-*). Prépr., propr., 238.
 — (*p.N-Propyl-*). Prépr., propr., 237.
 — (*N-α-Pyridyl-*). Prépr., propr., 239.
 — (*γ-Thiazolyl-*). Prépr., propr., 240.
 — (*N.o-Tolyl-*). Prépr., propr., 238.
Benzophénone (*2-1.4-Naphtloquinonyl-3-amino-4'*). Prépr., propr., 581
 — (*o.o'-Diméthyl-*). Prépr., propr., 375.
Benzyle (Cyanure). Hydrogénat. catalytique, 22. — Condensat. avec ac. pyruvique, 111.
 — (*p-Cyclohexyl-*) (Cyanure). Prépr., propr., 133.
Benzyle (*p-Sulfamido*) - (*Iminothiobenzoate*) (Chlorhydrate). Prépr., propr., 232.
 — (*N-Phényliminothiobenzoate*). Prépr., propr., 234.
Bismuth. Nouveau procédé de dosage, 400, 543. — Déterminat. point de fusion, 487.
Bore (Bromure). Et. propr. Bore à l'état colloïdal, 196.
Borique (Ac.). Act. fluorure de silicium, 455.
Bouillie albuminique. Et., 392.
Bouillie anticryptogamique. Et., 392.
Bouillie cuivreuse. Et., 392.
Brome (Radio). Et. chimiques composés, 56.
Bromoforme. Structure, 402.
Brucine-thiosulfonique (Ac.). Et. prépr., propr., 502.
Butanediol-1.4-one-2 (Diacétate). Et. propr., 514.
Butanol-1-one-2 (Acétate). Et. prépr., propr. constitut., 514.

Butanol-2 (*Amino-1-méthyl-2-*) (Nitrate) (Ester nitrique). Prépr., propr., 473.
Butanol-3 (*Amino-1-méthyl-2-*) (Nitrate) (Ester nitrique). Prépr., propr., 473.
Butène-3'-ol-1-one-2 (Acétate). Et. propr., 514.
Butinediol. Hydratat., 193. — Hydratat., 514.
Butyrique (*γ-p-Cyclohexylphényl-α-phényl-*) (Ac.). Prépr., propr., 133.
 — (*γ-p-Cyclohexyl-phényl-*) (Ac.). Prépr., propr., 131.
 — (*2-Méthyl-4-tertiobutyl-γ-phényl-*) (Ac.). Prépr., propr., 352.
n-Butyrique (*Oxo-1-anisyl-2-*) (Ac.). Et. de qq. dér., 18.
 — (*Oxo-1-anisyl-2-*) (Ac.) (Thiosemicarbazone). Prépr., propr., 19.
 — (*Thiosemicarbazido-1-anisyl-2*) (Ac.). Prépr., ét., 20.

C

Cadmium. Polissage électrolytique, 568.
Cadmium (Chlorure). Equilibres syst. Cl, Cd-ClNa-H₂O entre 60 et 100°, modificat. méth. des restes appliquée en syst. ternaire, 112.
Calcium (Carbonate). Et. par R. X et anal. dilatométrique des carbonates mixtes de Ca et Sr, 206.
 — (Molybdates). Prépr. par voie humide en milieu de pH variable, 535.
Camphène. Dos. ds mélanges avec pinène, 99. — Dos. ds mélanges avec le pinène, 421.
Caoutchouc. Interact. avec corps éthyléniques, 108. — Chimie. Interact. corps éthyléniques, 554. — Théories vulcanisat., 559.
Carbénium (Sels complexes). Electrochimie, 284, 293. 422. — Electrochimie sels complexes, 515.
Carbénium (*Tri-biphényl-*) (Chlorure). Remarques sr dissociat. électrolytique et isomérisation de valence, 422.
Carbone (Hydrates). Oxydat. par sulfate de cérium, 573.
Carburants liquides. Viscosité, 157.
Catalyseurs. Et. comparative de l'acidité de qq. catal. au Ni, 402.
Cellulose. Essai d'estérification directe de l'an. phtalique, 137.
Cellulose (Phtalates). Prépr. en présence de solvants, 137.
 — (Triphthalate). Prépr. triphthalate ac., 137.

- Cérium** (Oxyde). Conductibilité électrique en fonct. température du milieu, 6. — Prép., 7.
- (Sulfate). Oxydat. hydrates de carbone, 573.
- Cétones**. Act. formiate d'ammonium sr cétones aliphatiques, 545.
- Champ centrifuge**. Act. sr sol. vraies, 305.
- Chimie analytique**. Dos. microchimiques par électrotitrages différentiels, 486. — Utilisat. titrage électrométrique pr déterminat. indice de non saturat., 487. — Nouveau procédé dos., 543.
- Chimie analytique organique**. Dos. composés organ. par sp. Raman, 552.
- Chlorures d'acides**. Empêchement stérique et act. composés organomagnésiens, 373.
- Cholestérol** (*Dibromo-5.6-*). Act. malonate d'éthyle, 390.
- (*Dichloro-6.6-*). Act. malonate d'éthyle sodé, 390.
- Chromones**. Synth. chromones substit. en 3, 302.
- Chromone** (*Diméthyl-3.6-*). Prép., propr., 305.
- (*Ethyl-3-méthyl-6-*). Prép., propr., 305.
- (*Méthyl-3-*). Prép., propr., 304.
- Cinétique chimique**. Et. cinétiques sr hydrolyse de l'ac. α -bromopropionique, 206.
- Classification des composés ioniques**. Applicat. du parachor, 149.
- Cobalt** (Séléniate). Réduction par l'hydrogène, 395.
- Colophane**. Et. densité optique suspens., 362.
- Colorants**. Bases électrochimiques mécanisme transformat. réversibles des colorants hydroxylés du triphénylméthane, 108. — Interprétat. générale transformat. réversibles colorants hydroxylés du triphénylméthane, 515.
- Colorant de Pechmann**. Act. de formamide, 90.
- Colorants oxyazoïques**. Struct. dér. acylés, d'après sp. d'absorpt., 75.
- Composés éthyléniques**. Interact. av. caoutchouc, 554.
- Conductibilité électrique**. Oxydes Ti, Sn, Ce en fonct. température du milieu, 6. — Syst. $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ vitreux et crist., 456.
- Corps éthyléniques**. Interact. avec caoutchouc, 108.
- Corrosion**. Et. corrosion sèche des métaux par thermobalance, 41.
- Coumarines**. Nouvelle méth. générale synth. hydroxy-4-coumarines substituées en 3, 171. — Rech. sr isostères soufrés, 483.
- Coumarine** (*Méthyl-3-hydroxy-4-*). Prép., propr., 173.
- (*Phényl-3-hydroxy-4-méthoxy-7-*). Prép., propr., 173.
- (*n-Propyl-3-hydroxy-4-*). Prép., propr., 173.
- Coumarine** (*Iso-*) (*2'.5'-Diméthyl-4-hydroxyphényl-*). Prép., propr., 342.
- Coumarines** (*Thio-5-*). Et. dér., 483.
- o-Crésol**. Condensat. avec anh. homophthalique, 341.
- Crésyle** (*m-Di-*) (Malonate). Prép., propr., 173.
- Cuivre** (Hydroxyde). Remarque sr hydroxyde de Cu et Al et formule hydroxyde cuivreux, 116. — Et. propr., 331.
- (Oxyde). Essais d'oxydat. par vapeur d'eau, 387.
- (Séléniate). Réduct. par l'hydrogène, 395.
- (Sulfate). Obtent. sulfates métalliques, 164.
- Cuivreux** (Hydroxyde). Remarques sr formule, 331.
- Cyandiamide** (*Di-*). Dos. direct. en présence de grande quantité de thiourée, 126.
- Cyclanes** (*Thio-*) (*Argyl-*). Et., 117.
- Cyclanols**. Et. dér. sulfurés mono- et bis-cyclaniques, 117.
- Cyclobutanones** (*Polyalcoyl-*). Prép., propr., 388.
- Cyclobutanone-4** (*Diméthyl-1.1-diéthyl-2.2-*). Prép., propr., 388.
- (*Méthyl-1-triéthyl-2.3.3-*). Prép., propr., 388.
- (*Diméthyl-1.3-dipropyl-2.2-*). Prép., propr., 388.
- (*Triéthyl-1.2.2-*). Prép., propr., 388.
- (*Triméthyl-1.3.3-diéthyl-2.2-*). Prép., propr., 388.
- Cyclohexane** (*Cyano-1-dibromo-1.2-*) Act. malonate d'éthyle sodé, 120.
- Act. éthylate de Na, 390.
- (*Dibromo-1.2-*). Act. cyanacétate d'éthyle sodé, 120. — Et. α -picoline, 390. — Act. phtalimide potassique et phtalimidomalonate d'éthyle sodé, 390. — Act. sr cyclohexylpropine sodé, 390.
- (*Di-(éthyl-thio)-1.1-*). Et., 397.
- (*Dithiocyano-1.2-*). Act. malonate d'éthyle sodé, 120.
- (*Méthyl-3-éthylone-1-*). Prép., propr. format. par transposit. mol., 399.
- (*Méthyl-3-(époxy-1.1-éthyl)-1-*). Isomérisation, 400.
- Cyclohexaniques** (*Méthyl-*). Cétones. Et., 398.
- Cyclohexanone**. Act. potasse benzvlique, 202.
- Cyclohexylbenzène**. Et. chimie, 127.

Cyclopentadiène. Et. dér., 104. — Et. qq. dér., 561.
Cyclopentanone (α,α -*Dibenzyl*-). Prép., propr., 300.
 — (*Polybenzyl*-). Et., stéréochimie, 299.
 — (α,α' -*Tétrabenzyl*-). Prép., propr., 301.
 — (α,α' -*Tribenzyl*-). Prép., propr., 301.
 Δ -**Cyclopentène-carboxylique** (Ac.). Prép., propr., 563.
 Δ -**Cyclopenténique** (Nitrile). Prép., propr., 563.
 Δ -**Cyclopenténol**. Prép., propr., 562.
 Δ -**Cyclopentényle** (Chlorure). Prép., propr., 562.
 — (Oxyde). Prép., propr., 562.

D

Déshalogénation. En série alicyclique, 390.
Diamines aromatiques. Condensat. avec naphthols en présence trioxyméthylène, 406.
Diffusion. Mécanisme diffus. H, ds Pd à tempér. ordinaire, 206.
Diols (*Sulfates*). Et., 124.
Diosephosphate. Rech. Format. par oxydat. fructose-6-phosphate, 539.
Distillation moléculaire. Appareil, 368.
Dithionates métalliques. Struct. Mode de vibrat. sp. absorpt. I. R., 376.

E

Eau. Emploi pesée continue pr ét. relat. de l'eau avec certains corps décomposables par la chaleur, 63.
Electrochimie. Des sels complexes de carbénium, 284. — Sels complexes de carbénium, 515.
Empêchement stérique. Nouveaux exp. réact. sensibles à l'empêchement dit « stérique », 98. — Chlorures d'ac., 373.
Enols (Acylates). Hydrogénat. catalytique, 198.
Ephédrine. Nitrat. éphédrine et isomères, 478.
Equilibre. Liquide-vapeur et solide-vapeur pour Cl, Mo, 198.
Erythrène-glycols. Déshydratat., 218
Etain (Oxyde). Conductibilité électrique en fonct. température du milieu, 6. — Prép., 7.
Ethanol (Amino-) (*Butyl*-) (Nitrate). (Ester nitrique). Prép., propr., 472.

— (*Cyclohexyl*-) (Nitrate) (Ester nitrique). Prép., propr., 472.
 — (*Isoamyl*-) (Nitrate) (Ester nitrique). Prép., propr., 472.
 — (*Phényléthyl*-). Nitrat., 476.
 — (*Ethyl*-) (Nitrate) (Ester nitrique). Prép., propr., 472.
 — (*Propyl*-) (Nitrate) (Ester nitrique). Prép., propr., 472.
Ethanol (*Benzoylamino*-) (Ester nitrique). Prép., propr., 472.
 — (*Benzylamino*-). Nitrat., 474.
 — (*Diméthylamino*-) (Iodométhylate) (Ester nitrique). Prép., propr. dér., 473.
Ethanol (*Di*-) (*Benzylamino*-). Nitrat., 475.
Ethanolamine (*Mono*-) (Ester nitrique). Prép., propr., 471.
Ethanolamine (*Di*-) (Nitrate) (Ester nitrique). Prép., propr., 472.
Ethylamine (ω -(α,α -*Diméthyl-p-cyclohexylphényl*-). Prép., propr., 135.
Ethyle (Cyanacétate). Act. cyanacétate sodé sr dibromo-1.2-cyclohexane, 120. — Act. cyanacétate d'éthyle sodé sr dibromo-dihydronaphtalène, 390.
 — (Iodure). Conductivité sol., 492.
 — (Malonate). Act. malonate sodé sr dithiocyano-1.2-cyclohexanes et cyano-1-dibromo-1.2 cyclohexane, 120. — Act. malonate sodé sr dibromo et dichloro-5.6-cholestérol, 390.
 — (*Phtalimidomalonate*). Act. phtalimidomalonate sodé sr dibromo-1.2-cyclohexane, 390.
Ethylène-diamine. Et. qq. complexes 315.
Ethylène (*Trichlor*-). Délect. vapeurs 106.
 γ -**Ethyléniques** (Aic.). Rech., 365.
Ethyléniques (Carbures). Autoxydat. 386.
Eugénol. Hydrogénat. complète par Ni de Raney. Et. qq. corps nouveaux, 200.

F

Fer. Oxydat. par l'air sels Fe bivalent, 101. — Mécanisme réact. d'oxydat. superficielle, 175. — Mise en évidence par changement en H d'une sous-structure (struct. mosaïque) du Fe, 290. — Et. d'un ferri-acétate ferreux, 446.
Fer (Chlorure). Réact. entre magnésiens et halogénures organ. en présence de chlorure ferrique, 196. — (Métaphosphate). Prép. structure métaphosphate ferrique anh., 2.

— (Oxyde). Attaque par Po 4. H_2 , 2.
— Combinaison directe P_2O_5 , 4. —
Nouvelle méth. R. X ét. couches
oxydées, 329. — Et. produits
combinaison thermique Fe_2O_3 et
 P_2O_5 , 482.

Ferreux (Ferri-acétate). Et., 446.

Ferricyanure. Et. potentiel d'oxydo-
réduction syst. ferricyanure-fer-
rocyanure, 48.

Ferrocyanure. Potentiel d'oxydo-
réduction syst. ferricyanure-fer-
rocyanure, 48.

Formique (Ald.). Act. sr magnésiens
de qq. dér. chlorométhylés, 391.

Fructose-6-phosphate. Oxydat. pé-
riodique, 100. — Format. diose-
phosphate par oxydat., 539.

Fuchsone. Prép., propr., 414.

Fumarates. Sp.d'absorpt. I. R., 180.

G

Cadolinium. Prép. Gd métallique à
partir de ses all. avec Mg, 196.

Gaiacol (*Bromo-1-*). Prép., propr.,
509.

Gaz. Obtent. gaz de synth. par com-
bust. ménagée du CH_4 , 388.

Gaz nocifs. Délect. et dos. de va-
peurs, 208.

Gélatine. Pouvoir protecto-inhibi-
teur vis-à-vis format. d'un précé-
pité. Domaine de protect. et
limite de ce domaine, 431. — Et.
expér. rôle du pouvoir protecto-
inhibiteur de gélatine ds méca-
nisme de précipitation périodique,
434.

Globules ronges. Perméabilité à
quelques électrolytes, 393. —
Infl. qq. facteurs physiques sr
perméabilité de la membrane glo-
bulaire, 394.

Glucose. Dos. par acétylat. pyridi-
nique, 354.

Glutaraldéhyde (*Tétraéthylacétal*).
Prép., propr., 337.

Glutaraldoxime. Prép., propr., 337.

Glycols. Déshydratat. glycols éthylé-
niques en série arom., 225.

γ -**Glycols acétyléniques**. Et., 99. —
Et. hydratat. butinediol, 193. —
Et., 416, 514.

α -**Glycols** (*Chlorhydrines*). Prép. par
estérificat. chlorhydrique indi-
recte de ces glycols, 207.

— (*Halohydrines*). Et. Prép. Réact.,
485.

Glyoxalidine (*p-Sulfamido-*) (*Phé-
nyl-*). Prép., propr., 231.

Graisses. Déterminat. indice d'hy-
droxyle des graisses renfermant

des monoglycérides des di-glycé-
rides ou des ac. gras libres, 139.

Gomme-gutte. Et. densité optique
des suspens., 360.

H

Halogènes. Microdos. volumétrique
ds corps organ., 488.

Halogènes radioactifs artificiels. Et.
chimic, 55.

Heptane (*dl-Amino-3-époxy-2,6-*).
Et., prép., propr., 34.

— (*Amino-4-*). Prép., propr., 545.

Heptane-a.a (*Méthoxy-carboamino-
3-époxy-2,6-*). Prép., propr., 36.

— (*N.N'-p-Xénylurécido-3-époxy-2,
6-*). Prép., propr., 35.

Heptanol-3-a.a (*Époxy-2,6-*) (*p-
Xénylcarbamate*). Prép., propr.,
36.

Hétérocycles oxygénés. Rech. sr
format., 205.

Hexadécadiène-7.10 (*Bromo-1-1*).
Prép., propr., 338.

— (*Méthoxy-1-*). Prép., propr., 337.

Hexaméthylène tétramine. Pr dos.
gravimétrique et dos. volumé-
trique de la silice, 193. — Sr la
benzène-sulfonylat., 291.

Hexane (*Méthoxy-1-bromo-5-*). Prép.
propr., 337.

Hexanol-2-one-3 (Acétate). Prép.
propr., 418.

Hexine-3 diol-2.5. Et. prép., propr.,
417.

Hexine-3.-diol-2.5 (*Diméthyl 2,5-*)
Et. Prép., propr., 418.

Huiles. Hydrogénat. sélective de
l'huile de colza, 195. — Huile de
Néou. Et., 404.

Huile de germe de blé. Distillat.
moléculaire, 372.

Huile de poissons. Ac. gras di- et
triéthyléniques en C_{22} , 174.

Hydantoïnes. Synth. hydantoïnes di-
substituées à fonct. éther-oxyde.
113.

Hydratropique (*p-Méthoxy-*) (Ald.)
(Thiosemicarbazone). Prép. et.,
20.

Hydrazines. Méth. synth. hydra-
zines symétriquement substituées.
105.

Hydrocarbures. Synth. hydrocar-
bures lubrifiants, 387.

Hydrogénation. Cyanure de benzyle,
22.

Hydrogène. Mécanisme diffus. H. ds
Pd. à tempér. ordinaire, 206.

Hydroquinone. Identificat. phases
par R. X ds syst. antipyrine-
hydroquinone, 435.

Hydroquinone phtaléine (*Diméthyl-aniline*). Prép., propr., 415.

Hydrosols. Variat. densité optique ds neutralisat. progressive d'hydrosols à réact. ac., 359.

I

Iminobenzoate d'éthyle (*Sulfamido-*) (*p.N-allyl-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 237.

— (*p.N-Ethylsulfamido-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 236.

— (*p.N-Méthyl-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 236.

— (*N-β-Naphtyl-*). Prép., propr., 239.

— (*N-Phényl-*). Prép., propr., 232.

— (*p.N-Phényl-*) (Chlorhydrater). Prép., propr., 238.

— (*N-γ-Pyridyl-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 240.

— (*N.α-Tolyl-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 238.

1-Indanone (*6-Cyclohexyl-*). Prép., propr., 135.

Indice d'hydroxyle. Déterminat. de l'indice d'hydroxyle des graisses renfermant des monoglycérides, des diglycérides ou des ac. gras libres, 139.

Indigo (*Thionaphlène-2-coumarone-2'-*). Prép., propr., 96.

— (*Thionaphlène-2-coumarone-3'-*). Et. prép., propr., 96.

— (*Thionaphlène-3-coumarone-3'-*). **Indigo** (*Iso-*). Prép., ét., 90.

Indigo (*Iso-*) (*Diphényl-*). Hydrolyse, 201.

Indigo (*Isox-*). Et., 82.

Indigo (*Isothio-*). Et., 91.

Indigo (*Ox-*). Et. prép., 89.

Et., prép., propr., 91.

Indigo (*Thio-*). Et., prép., 90.

Isomérisation. Nature isomérisation des trois formes tautomères des résorcines benzéines, 289.

Isomérie. Nature isomérisation des trois formes tautomères des résorcines benzéines, 289.

Isomorphisme. Transposit. hydroxybenzoïque et semi-hydroxybenzoïque par isomérisat. des époxydes et déshalogénat. des halohydrines de série de l'hydrobenzoïne et méthylhydrobenzoïne, 204.

Isomorphisme. Rapports constitut. activité vitaminique et not. d'isomorphisme et d'isostérie, 484.

Isostérie. Rapports constitut. activité vitaminique et nat. d'isomorphisme et d'isostérie, 484.

L

Lactones. Et. lactones colorées, 82.

Lavande (Essence). Présence du

vinyl-*n*-amylcarbinol, 67. — Distillat. fractionnée, 68.

Lavandin (Essence). Et., 103.

Leucine. Dos. ds protéines, 489.

Liaison hydrogène. Et. Identificat. de phases par R. X ds syst. anti-pyrine-hydroquinone, 435.

Linoléique (Ac.). Synth. totale d'ac., 336.

Liquides. Viscosité, 157.

Lithium (Molybdates). Prép. par voie humide en milieu de pH variable, 537.

Lubrifiants. Viscosité, 162.

M

Magnésiens (*Organo*) (*Composés*).

Réact. entre magnésiens et halogénures organ. en présence de chlorure ferrique, 196. — Act. sr chlorure d'acides, 373. — Act. ald. formique sr magnésiens de dér. chlorométhylés, 391. — Magnésien du chlorhydrate de pinène, 194.

Maléates. Sp. d'absorpt. I. R., 180.

Malique (*Phénylbenzyl-*) (*Semi-nltrile*). Et., 114.

Manganèse (*Séléniate*). Réduct. par l'hydrogène, 395.

Matières colorantes. Azoïques de 4-hydroxyquinaldine, 124.

Mélanges liquides. Et. opalescence critique, 26.

Menthyle (*Formlate*). Et. polarographique, 194.

Mercure. Filtrat. rapide, 588.

Mercure (*Ethyl*). Et. qq. sels, 550.

— (*Iodure*). Prép., propr., 551.

— (*Nitrate*). Prép., propr., 551.

— (*Phosphate*). Prép. phosphate di-éthylmercurique, 551.

Mercure (*Phényl-*). Et. qq. sels, 550.

Mésomérisation. Problème de la mésomérisation ds combinaisons arom., 387. — Transposit. quinonique, 520.

Métalliques (*Organo-*) (*Composés*). Rech., 550.

Métaux. Et. corrosion sèche par thermobalance, 41.

Méthane. Délect. vapeurs dér. chlorés, 106. — Obtent. de gaz de synth. par combust. ménagée de CH₄, 388. — Sp. Raman composés tri-halogénés du méthane, 402.

Méthane (*Triphényl-*). Polarisat. des dér., 410.

Méthylcarbinol (*Décyl-2-*). Et. des deux *trans* décyl-2-méthylcarbinols stéréoisomères dér. de

l'acétyl-2-décallne-*trans* semicarbazone, 398.

Méthylènes - cétones (*Hydroxy*). Struct. qq. hydroxyméthylènes-cétones arom., 198.

Microchimie. Dcs. micro-chimiques par électrotitrages différentiels, 486.

Molybdène (Chlorure). Equilibres liquide-vapeur et solide-vapeur, 198.

Morpholine (*Oxyéthyl*-) (Nitrate) (Ester nitrique). Prép., propr., 473.

N

Naphtalène (*Dibromo-dihydro*-). Act. cyanacétate d'éthyle sodé, 390.

— (*2.7-Diphényl*-). Prép., propr., 133.

— (*β-Phényl*-). Prép., propr., 132.

cis-**Naphtalène** (*Décahydro*-). Transposit. mol., 398.

Naphtalène-1.7 (*Dihydro*-). Réact., 118.

Naphtalène-3.4 (*Dihydro*-). Réact., 118.

Naphtols. Condensat. avec diamines arom. en présence de trioxyméthylène, 406.

Naphtaquinone (*2-Bromo-3-(2'-benzothiazylamino)-1.4*-). Prép., propr., 583.

— (*2-Chloro-3-(2'-benzothiazylamino)-1.4*-). Prép., propr., 581.

— (*2-Chloro-3-(N-éthylaniline)-1.4*) Prép., propr., 581.

— (*2-Chloro-3-(2-méthoxy-anilino)-1.4*-). Prép., propr., 580.

— (*2-Chloro-3-(4'-méthoxyanilino)-1.4*-). Prép., propr., 581.

— (*2-Chloro-3-(α-naphthyl-amino)-1.4*-). Prép., propr., 580.

— (*2-Chloro-3-(N-pipéridyl)-1.4*-). Prép., propr., 580.

Naphtoquinone - phénylhydrazones. Transposit. intramol. ds série, 200.

Naphtylène-1.5'-diamine (*3-[(N)-2-bromonaphtoquinonyl]*). Prép., propr., 583.

— (*3[(N')-2-Chloronaphtoquinonyl]*) Prép., propr., 582.

Naphtyrones (*Benzo*-). Et., 82.

— (*Dibenzo-3.4.7.8-monathia*-). Et. prép., propr., 91.

Néodyme. Prép. Nd métallique à partir de ses ail. avec Mg, 196.

Nickel (Séléniate). Réduction par l'hydrogène, 395.

Notices nécrologiques. Paul Dutoit, 102. — Auguste Trillat, 385.

Noyaux polycycliques. Et. ds domaine noyaux polycycliques azotés fortement condensés, 193.

O

Octanol-2 (*Nitro-1*-). Produits de condensat., 283.

Octine-4-diol-3.6 (*Diméthyl-3.6*-). Et. prép., propr., 419.

Opalescence critique. Et. mélanges liquides, 26.

Oxydabilité. Relat. avec struct. en milieu acide, 105.

Oxydo-réduction. Et. potentiel ds sol. complexes, 48.

P

Palladium. Variat. potentiel d'électrode Pd hydrogéné, 290.

Parachor. Applicat. à la classificat. des composés ioniques, 149.

Pentane (*Bromo-1*-). Et., prép., propr., 337.

Pentane (*Diéthoxy-1.5-tétrabromo-1.2.4.5*-). Prép., propr., 337.

— (*Tétrabromo-1.2.4.5*-). Prép., propr., 368.

Pentène-4-ol-1. Cyclisat. et d'shydratat., 365. — Act. SO₃H., 366.

Penténol. D'shydratat. sr alumine, 367.

Pentényle (Acétate). Pyrolyse, 367.

Pesée. Emploi pesée continue pr ét. relat. de l'eau avec certains corps décomposables par la chaleur, 63.

Phénazine (*7-Oxy-8-chloro-1.2.5.6-dibenzo*-). Prép., propr., 583.

Phénol (*p-Tertiobutyl*-). Comportement dér. avec Cl, Al, 349.

Phénomènes osmotiques. Rôle ds équilibres globulo-plasmatiques, 393.

Phénylcarbinol (*Di*-) (*Diméthylamino-4-biphényl*-). Et., 293.

γ-Phénylbutyrique (*2-Méthoxy-5-tertiobutyl*-) (Ac.). Prép., propr., 353.

Phényle (*Di*-) (Malonate). Prép., propr., 173.

o-Phénylène-diamine. Et. qq. complexes, 319.

Phénylènediamine (*Para*-) (*3[(N')-2-Chloro-1.4-naphtoquinonyl]*). Prép., propr., 582.

Phényléthyl (Cétone) (*Bis*-). Et., 100.

Phényléthylque (*p-Cyclohexyl*-) (Alc.). Prép., propr., dér., 132.

— (*2-Méthyl-4-tertiobutyl*-) (Alc.). Prép., propr., dér., 352.

— (*2-Méthoxy-5-tertiobutyl*-) (Alc.). Prép., propr., 353.

Phénylméthane (*Tri*-). Bases électrochimiques mécanisme transform. réversibles des colorants hydroxylés, 108. — Transform.

- mat. réversible des colorants, 515.
- Phénylsulfamide** (3-[(N-)-2-chloro-1.4-naphtoquinonyl-] paramino-). Prép., propr., 582.
- (3-[(N-)-2-bromo-1.4-naphtoquinonyl]-paraamino-). Prép., propr., 583.
- Phosgène**. Prép. de qq. chlorures d'ac. gras, 30.
- Phosphatase**. Act. ac. aminés sr phosphatase alcaline, 489.
- Phosphore**. Tempér. inflamm. mélange P-SO₂, 116.
- Phosphore** (Oxyde). Et. produits combinaison thermique Fe₂O₃ et P₂O₅, 482.
- Phosphorique** (Ac.). Précipitat. SO₃Na en présence de l'ion phosphorique, 323.
- Phosphorique** (Anh.). Combinaison directe avec Fe₂O₃, 4.
- Phtaléines** (Sulfone). Infl. dilut. sr absorpt. sol., 524.
- Phtalique** (Ac.). Oxydat. permanganique, 402.
- Phtalique** (Anh.). Essai d'estérificat. directe par la cellulose et l'hydrocellulose, 137.
- Phtalique** (Homo-) (Anh.). Condensat. avec phénols, xylénols, 338. — Condensat. avec o-crésol, 311.
- Phtalique** (Chlorure-ester). Prép., ét., propr., 532. — Condensat. avec anisol, 533.
- α-Picoline**. Dibromo-1.2-cyclohexane et α-picoline sodée, 390.
- Pin**. Et. composit. des gemmes, 201.
- Pinène**. Dos. camphène ds mélanges camphène-pinène, 99. — Dos. camphène ds mélanges avec pinène, 421.
- Pinène** (Chlorhydrate). Et. sr le magnésien, 194.
- Plomb** (Borates). Condit. précipitat. borates prép. à partir d'ac. borique et sel de Pb en milieu ammoniacal, 584.
- Poids atomiques**. Douzième rapport de la Commission des poids atomiques de l'Union internationale de chimie, 214.
- Polissage**. Electrolytique de Cd, 568.
- Potasse benzylique**. Act. sr cyclohexanone, 202.
- Potassique** (Phtalimide). Act. sr dibromo-1.2-cyclohexane, 390.
- Précipité**. Pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine vis-à-vis de la format. d'un précipité. Domaine de protect. et limite de ce domaine, 431. — Caractère stœchiométrique de dispersion protégée d'un précipité minéral très peu soluble, 439.
- Précipité périodique**. Et. systématique condit. de format., 429. — Et. expér. rôle du pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine sr mécanisme de précipitation périodique, 434.
- Procès-verbaux des séances de Clermont-Strasbourg**. 29 mai 1943, 109. — 10 juillet 1943, 112.
- Procès-verbaux des séances de Lille**. 17 décembre 1943, 401.
- Procès-verbaux des séances de Lyon**. 26 juin 1943, 124. — 18 décembre 1943, 291. — 29 janvier 1944, 388.
- Procès-verbaux des séances de Marseille**. 3 juin 1944, 487.
- Procès-verbaux des séances de Montpellier**. 29 juin 1943, 116. — 11 décembre 1943, 389. — 18 décembre 1943, 395.
- Procès-verbaux des séances de Paris**. Séance du 12 novembre 1943, 1. — du 26 novembre 1943, 97. — du 10 décembre 1943, 99. — du 14 janvier 1944, 102. — 28 janvier 1944, 105. — 11 février 1944, 107. — 25 février 1944, 193. — 10 mars 1944, 194. — 24 mars 1944, 195. — 28 avril 1944, 197. — 12 mai 1944, 199. — 26 mai 1944, 201. — 9 juin 1944, 201. — 23 juin 1944, 289. — 7 juillet 1944, 385. — 27 octobre 1944, 481. — 24 novembre 1944, 484. — 8 décembre 1944, 485. — 22 décembre 1944, 486.
- Propane** (p-Hydroxyphénylamino-2-amino-1-). Prép., propr., dér., 142. — (p-Méthoxyphénylamino-2-amino-1-). Prép., propr., dér., 142. — (p-Méthoxyphénylamino-2-benzamido-1-). Prép., propr., dér., 142. — (Phénylamino-1-amino-2-). Prép. propr., dér., 141. — (Phénylamino-2-amino-1-). Prép. propr., dér., 141. — (Phénylamino-1-pipéridino-2-). Prép., propr., 148.
- Propane** - 1.2 (Benzonilido-chloro-). Réact. avec amines, 146.
- Propanediol** (Amino-1-) (Nitrate) (Ester nitrique). Prép., propr., 473.
- Propanol**. Act. sr éthylate de Na. Edificat. squelette pyranique, 101. — Act. sr éthylate de Na. Edificat. d'un squelette pyranique, 333.
- Propanol-2** (Amino-1-) (Nitrate) (Ester nitrique). Prép., propr., 473.
- Propène-1** (Trichloro-1.1.3-). Et. halogénures allyliques, 113.
- Propionique** (α-Bromo-) (Ac.). Et. cinétique sr hydrolyse, 206. — (β-p-Cyclohexylbenzoyl-) (Ac.). Prép., propr., 131. — (ω-p-Cyclohexyl-phényl-) (Ac.). Prép., propr., 135.

TABLE DES MATIÈRES

- ω (2 - Méthoxy - 5 - tertio-butylbenzoyl-) (Ac.). Prép., propr., 354.
- Propylcétone (Iso-)(o-Anisyl-).** Prép., propr., 375.
- (3-Naphtyl-). Prép., propr., 375.
- Propylènediamine.** Dédoublément, emploi de diimines comme test, 304. — Et. qq. complexes, 317.
- Propylènediamine (N-Phényl-).** Dédoublément en ses isomères optiques, 144.
- Protactinium.** Comportement protactinium et de ses entraîneurs Ta, Zr, Ti vis-à-vis des carbonates alcalins. Applicat. séparat. protactinium d'avec ces éléments, 169.
- Protéines.** Dos. leucine et valine, 489. — Dos. diiodotyrosine, 490.
- Propyne (Cyclohexyl-).** Act. cyclohexylpropine sodé sr dibromo-1,2-cyclohexane, 390.
- Ptérides.** Et. sr ptérides de synth., 202.
- Ptérides (Thio-).** Et., 202.
- Pyranne (Amino-3 - diméthyl - 2,6-tétrahydro-).** Prép., propr., ét., 34.
- Pyrimidine (Méthyl - 2 - amino-4-méthyl-al-5-).** (Di-imines). Et. qq. complexes, 312.
- Pyruvique (Ac.).** Condensat. avec cyanure de benzyle, 111.
- Pyruvique (Phényl-)** (Ac.). Combinaison avec alcoyl-2-thiosemicarbazide, 253.
- Pyruvique (Phényl-)** (Ac.) (Benzyl-2-thiosemicarbazone). Prép., propr., 254.
- (Benzyl - 4 - thiosemicarbazone-). Prép., propr., 280.
- (Éthyl - 4 - thiosemicarbazone-). Prép., propr., 278.
- (Méthyl - 2 - thiosemicarbazone-). Prép., propr., 254.
- (Méthyl - 3 - thiosemicarbazone-). Prép., propr., 262.
- (Méthyl - 3 - thiosemicarbazone-). Prép., propr., 262.
- Déshydratat., 257.
- (Méthyl - 4 - thiosemicarbazone-). Prép., propr., 277.
- (Thiosemicarbazone-). Alcoylat., 263.
- (Thiosemicarbazone) (alcoyl-2-). Cyclisat., 253.
- Pyrénylène-3,8-diamine (3[(N)-2-bromo-1,4-naphthoquinonyl-].** Prép., propr., 533.
- (3(N)-2-Chloro-1,4-naphthoquinonyl-). Prép., propr., 582.

Q

- Quinine - thiosulfonique (Ac.).** Et. prép., propr., 502.
- Quinolène (2-Méthyl - 4 - hydroxy-).** Rech., 124.

R

- Radicaux tertio-butyles.** Clivage et migrat. ds réact. chimiques, 349.
- Rapports.** Sr les comptes de l'exercice 1943 présenté par la Commission des finances, composée de MM. Duchemin, Thesmar, Jolibois, O. Bailly, rapporteur, G. Dupont et Delaby, secrétaire général, 209. — Sr l'activité du Bulletin de la Société Chimique de France durant l'année 1943, 213.
- Rayons X.** Nouvelle méth. d'ét. des couches oxydées, 327. — Applicat. sp. R. X en rayonnement rigoureusement monochromatique à quelques problèmes de chimie minérale, 387. — Identificat. de phases ds syst. antipyrine-hydroquinone, 435.
- Réactifs.** Vieillissement du réactif au sulfate de diphenylamine, son comportement vis-à-vis de l'ion sélénique, 396.
- Réactions d'équilibre.** Entre gaz et solides. Essais oxydat. OCu, par vapeur d'eau, 387.
- Réactions de Pfitzinger-Borsche.** Et., 343.
- Réduction condensatrice.** Et., 400.
- Résine-mastic.** Et. densité optique suspens., 362.
- Résorcine.** Condensat. avec anh. homophthalique, 342.
- Résorcine-benzènes.** Nature isomérisme des trois formes tautomères, 289.

S

- Saccharose.** Oxydat. périodique, 100. — Act. champ centrifuge sr sol., 311. — Act. champ centrifuge sr sol. à 20 %, 311.
- Salicylique (3[(N)-2-chloro-1,4-naphthoquinonyl-5-amino-])** (Ac.). Pr., propr., 581.
- Salicylique (Ald.)** (Ethers-oxydes). Chlorométhylat., 97.
- Savons.** Struct. sol., 105.
- Sélénates.** Réduction par l'hydrogène, 395.
- Sélénique (Ion).** Vieillissement du réactif au sulfate de diphenylamine, son comportement vis-à-vis de l'ion sélénique, 396.
- Semicarbazide (Thio-)** (Alcoyl-2-). Combinaison avec ac. phénylpyruvique, 253. — Prép., propr., 253.
- Silice.** Et. conductibilité électrique syst. SiO₂-Na₂O vitreux et crist., 456.

Silicium (Fluorure). Et. qq. prop., 196. — Act. sr NO_2H , N_2O_5 , N_2O_4 , 453. — Act. sr ac. borique et sulfurique, 455.

Sodium (Chlorure). Equilibre syst. Cl_2 , $\text{Cd-ClNa-H}_2\text{O}$ entre 60 et 100°, modificat. méth. des restes appliquée en syst. ternaire, 112.

— (Ethylate). Act. propanal. Edificat. squelette pyranique, 101. — Act. propanal. Edification d'un squelette pyranique, 333. — Act. sr cyano-1-dibromo-1,2-cyclohexane, 390.

— (Hyposulfite). Act. hyposulfite double Ag, Na sr alcaloïdes, 500.

— (Oxyde). Et. conductibilité électrique syst. SiO_2 - Na_2O vitreux et crist., 456.

Solutions. Act. champ centrifuge sr sol. vraies, 305.

Soufre. Microdos. volumétrique ds corps organ., 487.

Spectres d'absorption. Dér. acylés colorants oxyazoïques, 75.

Spectres d'absorption dans l'infra-rouge. Sels métalliques (fumarates maléates), 180. — Et. struct. ion N_3^- des azotures métalliques, 290. — Struct. dithionates métalliques, 377.

Spectre hertzien. Mol. polaires, 1.

Spectres Raman. Syst. conjugués, 109. — Remarques sr sp. Raman des composés trihalogénés du méthane, considérat. sr struct. du bromoforme, 402. — Dos. corps organ., 107. — Dos. composés organ., 552.

Stereochimie cyclanique. Et., 299.

Strontium (Carbonate). Et. par R. X et anal. dilatométrique des carbonates mixtes de Ca et Sr, 206.

Structure. Relat. entre oxydabilité et struct. en milieu acide, 105. — Mise en évidence par chargement en H d'une sous structure (struct. mosaïque) du Fe, 290.

Strychnine-thiosulfonique (Ac.). Et. prép., propr., 501.

Sulfamides-amidines. Et. parasulfamido-benzamidines ds groupement sulfanamide, 234.

Sulfates. Obtent. sulfates métalliques, 164.

Sulfureux (Gaz). Tempér. inflamm. mélange P- SO_2 , 116.

Sulfurique (Ac.). Act. fluorure de silicium, 455.

Systèmes ternaires. Mélanges liquides séparés en deux couches et opalescence critique, 26.

T

Tautomérie. Et. tautomérie anneau-chaine, 105.

Technique. Manipulat. d'un corps à l'abri de l'air, 196.

Tétraline (β -ar-Cyclohexyl-). Prép., propr., 132.

α -**Tétralone** (δ -Méthyl-). Prép., propr., 352.

1-Tétralone (γ -Cyclohexyl-). Prép., propr., 132.

— (2 -Phényl- γ -cyclohexyl-). Prép., propr., 133.

Thallium. Méth. dos. rapide et précise. Problème du dos. de Tl, 241.

— Dos. électrique de Tl avec cathode de mercure, 245.

Thermobalance. Et. corrosion sèche des métaux, 41.

Thiosulfates. Microméth. spécifique dos. thiosulfates (applicat. dos. S libre colloïdal), 292.

Thymylcarbinol (Diphenyl-). Prép., propr., 414.

Titane (Oxyde). Conductibilité électrique en fonct. température du milieu, 6. — Prép., 7.

Toluène. Méth. rapide dos. mélanges benzène-toluène-xylène, 124.

Tolène (2 -Bromo- 5 -tertiobutyl-). Prép., propr., 352.

— ($Dibromo-2,4$ -). Et. magnésien, 510.

— (m -Tertiobutyl-). Comportement certains dér. vis-à-vis Cl, Al, 349.

Toluquinone (5 -Chloro- $3,6$ -di- β -naphthylamino-). Prép., propr., 583.

Transposition hydrobenzoïque. Par isomérisat. des époxydes et déshalogénat. des halohydrines de la série de l'hydrobenzoïne et méthylhydrobenzoïne, 204.

Transposition moléculaire. Ds série du décahydronaphtalène *cis*-, 398. — Nouvelle transposit. sr noyau benzénique, permutat. entre groupement carboxylé et halogène des ac. hydroxy- 2 -bromobenzoïques, 505.

as-Triazines. Et., 249.

Triazine-1.2.4 (Dioxo- $3,5$ -alcoyl-). Prép., propr., 250.

— ($Thiocéto-3$ -alcoyl-). Prép., propr., 251.

— ($Thiocéto-3$ -céto- 5 -benzyl- 6 -). Alcoylat., 265.

— ($Thiocéto-3$ -céto- 5 -benzyl- 6 -). Et. dér. monoalcoylés- 4 , 273.

— ($Thiocéto-3$ -céto- 5 -benzyl- 6 -). Alcoylat., 262.

— ($Thiocéto-3$ -céto- 5 -benzyl- 6 -) (Dér. monoalcoylés- 3 -). Prép., propr., 256.

- (*Thiocéto - 3 - céto - 3 - benzyl-6-*) (Dér. monométhylé). Prép., propr., 254.
- (*Thiocéto - 3 - céto - 5 - benzyl-6-*) (Dér. monométhylé). Prép., propr., 262.
- (*Thiocéto - 3 - céto - 5 - benzyl-6-*) (Dér. monobenzylé-2-). Prép., propr., 255.
- (*Thiocéto - 3 - céto - 5 - dihydro-1,6-éthyl-benzyl-6-*). Prép., propr., 279.
- (*Thiocéto - 3 - céto - 5 - (α - méthyl-*p*-méthoxybenzyl)-6-*) (Dér. monométhylé-3-). Prép., propr., 20.
- Triazine-1.2.5** (*Thiocéto - 3 - céto - 5 - (α - méthyl-*p*-méthoxybenzyl)-6-*). Prép., propr., 19.
- Tyrosine** (*Diiodo-*). Dos. Applicat. aux protéines, 490.

U

- Uranyle** (Sels). Et., 104.
- Urée** (*Thio-*). Dos. direct dicyandiamide en présence de grande quantité de thiourée, 126.

V

- Vaiine**. Dos. ds protéines, 489.
- Vinyl-*n*-amylcarbinol**. Présence ds l'essence de lavande vraie de France, 67. — Comparaison du carbinol synth. et de celui de l'essence de lavande, 74.
- Viscosité**. Liquides. Carburants, 157. — Des sol. diluées, 493.
- Vitamines**. Rapports constitut. activité vitaminique et not. d'isomorphisme, 484.
- Vitamine K**. Rech. chimique ds série antivitamines K, 483.

X

- Xanthène** (*Phényl-*). Existence de trois formes tautomères de dér. hydroxylés, 203.
- Xylène**. Méth. dos. rapide mélanges benzène-toluène-xylène, 124.
- Xylénol-1.3.5**. Condensat. avec anh. homophtalique, 341.
- Xylénol-1.4.5**. Condensat. avec anh. homophtalique, 342.